CHEMICAL LIBRARY
APR 9 1924

1924. No. 1—4.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 107.

ERSTES BIS VIERTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

stellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für England sh 15-; Holland fl. 8.50; Schweiz Fr. 18.75; U.S.A. $ 3.40.

Inhalt.

Seite

E. Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. VII. Die Kalischmelze des Xylans. Von Emil Heuser und Jakob Roth 1

Walther Dilthey: Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridone. (Über arylierte Pyridine. IV.) Bearbeitet von Chr. Ammon und A. Ebert . 7

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Otto Fischer: Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II) 16

Erik Hägglund: Zur Kenntnis der Acetonbildung aus Acetaten. Nach Versuchen von E. O Hedman 50

Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

Maria Bredt-Savelsberg: Über die Enolisierung des Camphers . 63

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

167. Theodor Curtius und Paul Alfred Bleicher: Über das Hydrasid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure 80

168. Theodor Curtius und Erwin Kenngott: Über das Azid der m-Nitrozimtsäure 99

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Metadimethoxyphenyläthyl- und -methylketons 103

A. E. Tschitschibabin und P. A. Moschkin: Über die Kondensation des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd . 109

A. E. Tschitschibabin: Über Kondensationen der Aldehyde mit Ammonik zu Pyridinbasen 122

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

E. Heuser.

VII. Die Kalischmelze des Xylans.

Von **Emil Heuser** und **Jakob Roth.**

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. August 1923.)

In der letzten Abhandlung[1]) haben wir über die Oxydation des Xylans mittels Salpetersäure berichtet. Ein ebenfalls oxydativer Abbau, bei dem andere Ergebnisse erhalten werden können, ist durch die Anwendung der Alkalischmelze gegeben. Auch hier war es denkbar, daß Zwischenprodukte erfaßt werden konnten, aus deren Auftreten sich ein Bild über den Verlauf des oxydativen Abbaus gewinnen ließ, ehe Endprodukte entstehen, deren Natur über den Verlauf nur wenig aussagt. Zu solchen Endprodukten gehört vor allem Oxalsäure. Diese Säure tritt bei der Alkalischmelze aller Kohlehydrate in mehr oder weniger größerer Menge auf, besonders, wie bekannt, bei der Alkalischmelze der Cellulose, diesem den Pentosanen in vieler Beziehung nahestehenden Naturprodukt. So lag es auch nahe, die Ergebnisse der Cellulose–Alkalischmelze zum Vergleich und zur Grundlage für die experimentelle Durchführung beim Xylan heranzuziehen. Dabei sei bemerkt, daß die Bildung von Oxalsäure aus Pentosanen qualitativ nur sehr oberflächlich und quantitativ überhaupt noch nicht studiert worden ist, wie überhaupt die Angaben über die Alkalischmelze der Pentosane nur sehr spärlich sind. Interessant ist aber, daß in zwei Arbeiten das Auftreten von Bernsteinsäure als Zwischenprodukt erwähnt

[1]) Heuser u. Jayme, dies. Journ. **105**, 284 (1923).

wird: Zunächst haben Hlasiewitz und Barth[1]) das Verhalten von Gummi- und Zuckerarten bei der Kalischmelze untersucht und aus der angesäuerten Schmelzelösung von arabischem Gummi (sowie auch von Milchzucker) eine „gewisse" Menge Bernsteinsäure mittels Äther extrahiert. Quantitative Angaben fehlen. Auch J. Erdmann[2]) glaubt bei der Kalischmelze von „Glyko-lignose"[3]) (im wesentlichen nur von Harz und Fett befreitem Holz) Bernsteinsäure gefunden zu haben, was F. Bente[4]) bestätigt zu haben glaubt. Lange[5]) konnte dagegen weder beim Schmelzen von Holz noch von Holzgummi und von Cellulose Bernsteinsäure finden. Die auch von ihm beobachtete weiße, krystallisierende Substanz erwies sich als Oxalsäure. Von neueren Angaben findet sich nur eine über den Gegenstand: Fr. König[6]) erwähnt, daß er bei der Kalischmelze von Buchenholzgummi die Bildung von Bernsteinsäure einwandfrei nachweisen konnte, und zwar durch die Schmelzpunktsbestimmung (185°)[7]) und durch Ermittlung des Alkaliäquivalents (gef. 59,5, ber. für $C_4H_6O_4$ 59,05). Außer bei Lange finden sich in keinem Falle genauere Angaben, weder über die Bedingungen der Schmelze, noch über die Ausbeute an Bernsteinsäure.

Die Bildung dieser Säure bei der Kalischmelze des Xylans ist durchaus denkbar, aber wir möchten eher glauben, daß es sich um eine sekundäre Reaktion handelt, derart, daß zunächst ein einfach molekulares Xyloseanhydrid (ein Furanderivat) entsteht, das, weiter dem Einfluß der Kalischmelze ausgesetzt, unter Verringerung der Kohlenstoffanzahl über Bernsteinsäureanhydrid in Bernsteinsäure übergeht. Indessen muß diese Frage zunächst noch offen bleiben.

Das Auftreten von Oxalsäure und Bernsteinsäure läßt darauf schließen, daß sich auch noch andere Säuren bilden. Als solche kommen, wenn man an das Ergebnis der Alkali-

[1]) Hlasiewitz u. Barth, Ann. Chem. 1866, S. 75.

[2]) J. Erdmann, Ann. Chem. 1867, Erg.-Bd. V, S. 227.

[3]) Vgl. Heuser u. Winsvold, Cellulosechemie 4, 49 (1923) und Ber. 56, 902 (1923).

[4]) Fr. Bente, Ber. 8, I, 476 (1875).

[5]) Lange, Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chem. 14, 14 u. 219 (1890).

[6]) Fr. König, Cellulosechemie 2, 118 (1921).

[7]) Holleman (Organ. Chemie) gibt 182° an.

schmelze von Cellulose denkt, Essigsäure, Ameisensäure und Homologe in Frage. Die Literatur gibt hierüber nichts an. Ferner war in diesem Zusammenhang auch Wasserstoffentwicklung zu erwarten, und die Oxalsäurebildung aus Xylan konnte, wie bei der Cellulose, auf eine intermediäre Entstehung von Kaliumformiat zurückgeführt werden, das bei gewisser Temperatur in Wasserstoff und Oxalsäure zerfällt.

Endlich war auch hier der wichtigen Frage, ob bei der Kalischmelze neben aliphatischen Stoffen auch aromatische auftreten, Interesse zuzuwenden. Legt man wiederum das Ergebnis der Schmelze von Cellulose zugrunde, so waren aromatische Stoffe höchstens in ganz unbedeutender Ausbeute zu erwarten[1]) oder überhaupt nicht. Diese Frage scheint im übrigen bei Cellulose durch neuere Versuche geklärt, denn Heuser und Herrmann[2]) konnten bei der Schmelze von reiner Cellulose überhaupt keine aromatischen Stoffe feststellen. Andererseits besteht bei den Pentosanen infolge ihrer Fähigkeit, viel leichter als Cellulose in Furanderivate überzugehen, eher die Möglichkeit, auch aromatische Stoffe hervorzubringen.

Bevor wir an den Versuch herangehen konnten, den Verlauf des Abbaus aufzuklären, schien es uns zweckmäßig, zunächst der Bildung von Oxalsäure unser Augenmerk zuzuwenden. Daneben haben wir nach der Bernsteinsäure und nach aromatischen Stoffen gefahndet und die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure einerseits, die von Wasserstoff andererseits berücksichtigt.

Zur Durchführung dieser Versuche bedienten wir uns derselben Apparatur, wie sie Heuser und Winsvold (a. a. O.) benutzt haben und beschränkten uns zunächst auf die Anwendung von Kali.

Das aus gebleichtem Strohzellstoff nach Heuser und Braden[3]) bereitete Xylan wurde mit etwa der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyd und ebensoviel Wasser im Nickeltiegel auf Temperaturen erhitzt, die sich durchschnittlich entweder bei 150—190° oder bei 230—250° hielten, in einzelnen Fällen

[1]) Vgl. Heuser u. Winsvold, a. a. O.
[2]) Heuser u. Herrmann, noch nicht veröffentlicht.
[3]) Heuser und Braden, dies. Journ. [2] **103**, 69 (1921).

auch bis auf 280° erstreckten. Die Reaktion bei der Höchsttemperatur dauerte $^1/_2$—2 Stunden oder etwas mehr; als Zeichen für das Ende der Reaktion diente uns das Aufhören der Gasentwicklung.

Was den Verlauf der Schmelze anbelangt, so zeigte sich nichts besonderes; charakteristisch war natürlich die Gasentwicklung, diese begann schon in geringem Maße bei 175°, wurde aber erst stark bei 200—240°. Diesen Reaktionsstufen entsprechend waren auch, wie weiter unten gezeigt wird, die Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten verschieden, je nach den Temperaturgrenzen, die für den Versuch gewählt wurden. Die durch Asbest von einem geringen, braunen Bodensatz abfiltrierte, wäßrige, leicht braun gefärbte Lösung der Schmelze teilten wir, wenn erforderlich, in verschiedene Teile und bestimmten in diesen Oxalsäure einerseits und Essigsäure und Ameisensäure andererseits. Zu diesem Zweck neutralisierten wir die erste Hälfte und schieden die Oxalsäure als Calciumoxalat ab oder bestimmten sie in saurer Lösung titrimetrisch mit Kaliumpermanganat. Die andere Hälfte säuerten wir mit Schwefelsäure an und destillierten die flüchtigen Fettsäuren ab. So fanden wir die Gesamtacidität, ber. als Essigsäure. Eine Probe des Destillats wurde dann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt, um die Ameisensäure zu zerstören. Eine erneute Destillation ergab die Essigsäure für sich. Gesamtacidität — Essigsäure ergab den Gehalt an Ameisensäure. Um die Bernsteinsäure zu finden, haben wir zuerst den Rückstand, nach dem Abdestillieren der Fettsäuren, mit Äther ausgeschüttelt, später diese Operation auch mit der ursprünglichen, angesäuerten Schmelzelösung ausgeführt. Dieselbe Operation diente auch dazu, etwa entstandene aromatische Stoffe aufzufinden.

Die Ergebnisse unserer Versuche waren folgende:

Die Bildung der Oxalsäure vollzieht sich am lebhaftesten bei 220—250°, und zwar unter Wasserstoffentwicklung. Unter 200° werden viel geringere Mengen gebildet, auch bleibt bei diesen Temperaturen noch viel Xylan unzersetzt; wir fanden in einem Falle 38,6 % Xylan wieder. Die höchste Ausbeute betrug unter den zunächst eingehaltenen Bedingungen, d. h. im Nickeltiegel in gewöhnlicher Atmosphäre, 53,00 %, die

niedrigste 7,18 % Oxalsäure. Die Temperatur ist von entscheidendem Einfluß, wie auch aus der Tabelle zu ersehen ist.

In demselben Maße ist auch die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure von der Temperatur abhängig. Unter 200° betragen diese Mengen: 4—11 % Gesamtsäure (als Essigsäure berechnet), über 200° bis 29 %, von der über 200° gebildeten Gesamtsäure fanden sich im Durchschnitt 13—15 % Essigsäure und 9—12 % Ameisensäure.

Die hohen Ausbeuten an Essigsäure und Ameisensäure erscheinen uns bemerkenswert.

Nr.	Rohxylan angew. in g	KOH in g	Gesamtdauer d. Schmelze in Stdn.	Höchsttemp. in °C	Dauer bei d. Höchsttemp. in Min.	Oxalsäure[1]) in Proz.	Gesamtsäure[1]) in Proz.	Essigsäure[1]) in Proz.	Ameisensäure[1]) in Proz.
1	19,91	120	4¼	170—184	60	7,18	4,52	—	—
2	20,13	150	4	170—190	80	11,20	7,80	—	—
3	20,16	110	5	170—190	125	15,75	11,20	—	—
4	8,44	80	2¾	200—220	30	24,25	—	—	—
5	9,22	80	5¼	220—240	90	53,00	—	—	—
6	20,07	150	6¼	230—250	60	48,50	24,62	—	—
7	20,26	150	7¼	230—245	60	45,25	23,80	—	—
8	9,78	100	5¼	230—250	45	—	29,34	13,47	12,20
9	12,577	125	6¼	250—280	90	38,70	26,50	15,00	8,70

Bernsteinsäure ließ sich nur qualitativ (mit Resorcin und konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Ammoniak rote, stark grün fluoreszierende Färbung) nachweisen, dagegen nicht in irgendwie nennenswerter Menge isolieren. Die aus dem Ätherextrakt gewonnenen Krystalle erwiesen sich stets als Oxalsäure. Wenn Bernsteinsäure in größerer Menge entstanden wäre, so hätte sie bei der von uns vorgenommenen sorgfältigen Prüfung gefunden werden müssen. Diese Säure ist sehr beständig, wie uns übrigens auch ein Schmelzversuch mit Kali und Bernsteinsäure bestätigte: Wir erhielten fast die gesamte Bernsteinsäure zurück, die der Schmelze unterworfen worden war. Im übrigen möchten wir bemerken, daß man sich hinsichtlich der Bernsteinsäure leicht täuschen kann, da ihr Schmelzpunkt (bei einem Präparat von E. Merck: 185°) sehr

[1]) Die Ausbeuten beziehen sich auf 100 prozent. Xylan.

nahe dem der wasserfreien Oxalsäure (186—187°) liegt und da auch beide in monoklinen Säulen krystallisieren. Andererseits ist es natürlich leicht, beide Säuren von einander zu unterscheiden. — Unser Versuch, die Bernsteinsäure als Silbersalz zu fassen, hatte auch keinen Erfolg. Wir möchten deshalb der Ansicht von Lange beipflichten und behaupten, daß auch bei der Kalischmelze des Xylans Bernsteinsäure nur in Spuren gebildet wird.

Von aromatischen Substanzen ließen sich Brenzcatechin und Protocatechusäure nur hier und da in Spuren nachweisen. Die Bildung dieser ist offenbar nur auf Verunreinigungen des Xylans (Ligninsubstanzen) zurückzuführen.

Die reichliche Bildung von Ameisensäure könnte darauf schließen lassen, daß die Oxalsäurebildung, wie aus Cellulose so auch beim Xylan über das Formiat verläuft. Wir haben diese Frage zunächst durch Bestimmung des bei der Schmelze im Stickstoffstrom gebildeten Wasserstoffes zu klären versucht und fanden bei 2 Versuchen im Eisentiegel 5,87 und 5,79 % Wasserstoff, auf Reinxylan berechnet.

Wenn alles Xylan über Formiat in Oxalsäure überginge, so müßte die Wasserstoffmenge aber größer sein. In der Tat verläuft die Reaktion auch nicht in dieser Weise, denn es entstehen einerseits Essigsäure und andererseits bedeutende Mengen Kohlendioxyd. Die Kohlendioxydbildung aber läßt darauf schließen, daß die Reaktion mehr nach der Carbonatbildung verläuft, im Sinne der Feststellungen von Merz und Weith.[1]) Diese fanden, daß beim Erhitzen von Kaliumformiat, allerdings erst bei höherer Temperatur (360—420°) hauptsächlich Kaliumcarbonat und weniger Oxalsäure, beim Erhitzen von Natriumformiat dagegen mehr Oxalsäure und wenig Carbonat entstehen.

Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, den Verlauf der Oxalsäurebildung beim Xylan aufzuklären.

---

[1]) Merz und Weith, Ber. 15, 1507 (1882).

Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridone. (Über arylierte Pyridine. IV.[1])

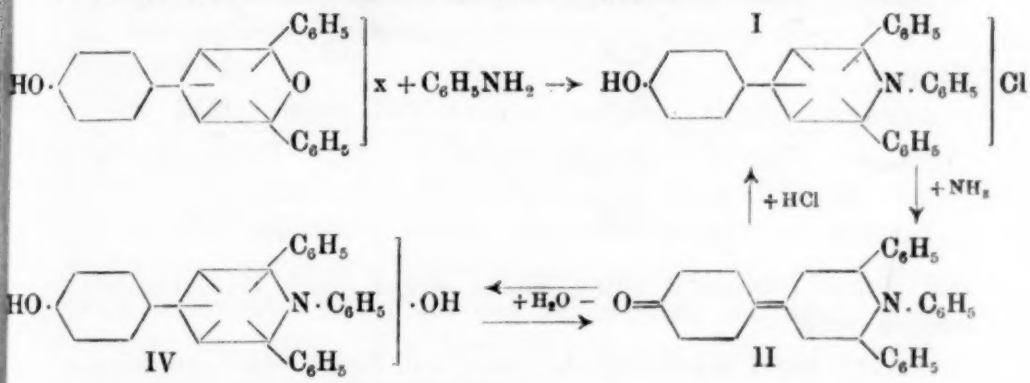
Von

Walther Dilthey.

(Bearbeitet von **Chr. Ammon** und **A. Ebert**.)

(Eingegangen am 20. September 1923.)

In kurzer Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß arylierte Pyryliumsalze, welche in 4-Stellung einen Phenolrest tragen, mit primären Aminen sich leicht zu N-Arylpyridiniumsalzen I umsetzen, die mit Ammoniak farbige Anhydrobasen II liefern, z. B.:

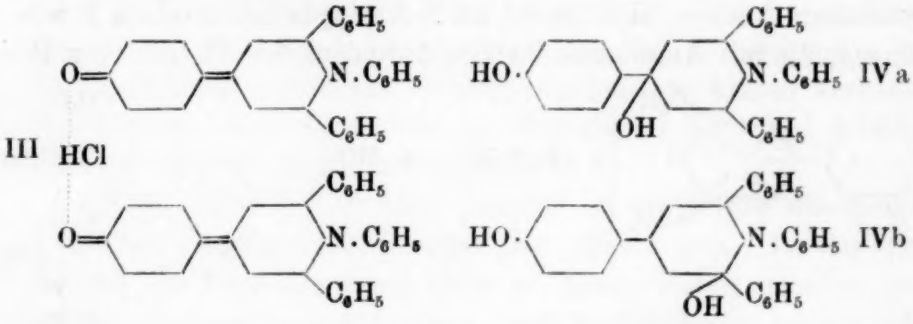


Die gegebenen Formulierungen, die sich an diejenigen der Pyryliumsalze und der aus ihnen entstehenden Anhydrobasen anlehnen, entsprechen den Eigenschaften der Verbindungen. Die Basen sind nämlich tief gelbrot, die Salze hellgelb, je saurer, desto heller. Dies wird am besten durch den Übergang des stark ungesättigten, chinoiden Systems in den Anhydrobasen, in das weniger ungesättigte, benzoide in den Salzen erklärt. Eine einseitige Betätigung des Stickstoffs bei der Salzbildung, etwa durch Übergang in den fünfwertigen Zustand, dürfte ebenso zu verwerfen sein, wie eine Oxonium-

[1]) III. Mitteilung: Ber. **55**, 57 (1921): II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **102**, 209 (1921).

salzbildung am Sauerstoff, ersteres, weil dem tertiären, aromatischen Stickstoff überhaupt keine wesentlichen additiven Eigenschaften mehr zukommen, letzteres, weil Salzbildung am Oxosauerstoff mit bathochromem Effekt verbunden zu sein pflegt.

Mit diesen Übergängen zwischen Base und einsäurigem Salz sind jedoch die chemischen Eigenschaften der Verbindungen keineswegs erschöpft. Vielmehr sind dieselben gekennzeichnet durch anlagernd wirkende Kräfte, die den Salzen und besonders den Basen innewohnen. So addiert beispielsweise das neutrale Chlorid noch $^1/_2$ Mol. Salzsäure (unter Hellerwerden), welches durch Erhitzen beseitigt werden kann. Nimmt man diesem halbsauren Salz mittels Ammoniak 1 Mol. Chlorwasserstoff, so erhält man ein merichinoides Salz, welches auf 1 Äqu. Säure 2 Äqu. Base enthält:

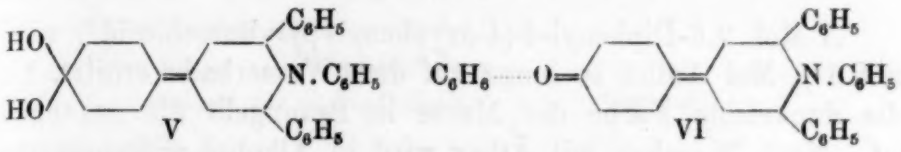


und seiner leuchtend roten Farbe wegen nach III formuliert werden muß.

Aber nicht allein die Addition von Säure führt zu eigenartigen Verhältnissen, sondern auch die von Wasser und Benzol. Mit erstgenanntem entsteht ein orangefarbiges Dihydrat. Da das zweite Mol. Wasser auf die Farbart von untergeordnetem Einfluß zu sein scheint, darf man wohl annehmen, daß die Wasseraufnahme derjenigen von 1 Mol. Chlorwasserstoff analog verläuft und demgemäß für das Hydrat die Formel IV aufstellen, womit die Löslichkeitsverhältnisse des Basenhydrats, die analog denjenigen der neutralen bzw. sauren Salze sind, übereinstimmen. Ausgeschlossen freilich bleibt eine Formulierung V keineswegs.

Die Form IV kann natürlich auch in die Pseudobase IVa oder b übergehen. Dann wäre das Hydrat nichts anderes als ein Vertreter der in der zweiten Mitteilung vergeblich ge-

suchten Pyridanole. Solche müßten wir uns allerdings, den Pyranolen entsprechend, farblos vorstellen, während in Wirklichkeit das Hydrat intensiv orange ist. Da schließlich auch noch, älteren Vorstellungen entsprechend, das N-Atom



als Bindungsstelle des Hydroxyls in Betracht kommen kann, so steigt die Anzahl der möglichen Bindungsstellen des Hydroxyls auf fünf, zwischen denen eine Entscheidung zu treffen unmöglich ist.

Die freie Base löst sich feinst pulverisiert in Benzol spontan auf, eine vollkommene Auflösung erreicht man jedoch nur schwer, da sich sehr bald das unlösliche Additionsprodukt abscheidet. Da sich dieses in der Farbe nur wenig von der freien Anhydrobase unterscheidet, nehmen wir die Formel VI für dasselbe an.

Wir haben diese Beziehungen in der γ-Reihe zunächst bei den N-Phenyl- und N-Tolylderivaten klargelegt; in der α-Reihe, d. h. wenn der Phenolrest sich in 2-Stellung des Pyryliumringes befindet, erhält man mit genannten Aminen ebenfalls die gewünschten Umsetzungen, eine eingehende Untersuchung scheiterte bisher an der schwierigen Reinigung der erhaltenen Produkte. Wir beschränken uns daher vorläufig auf die Beschreibung einiger Salze.[1])

Bei näherer Prüfung erwies sich übrigens das Jodmethylat des 2-(4-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridins[2]) als beständig genug, um in heißer alkoholischer Lösung mit Ammoniak einen Farbenumschlag von Gelb in Rot zu geben. Das aus der heißen Lösung mit Wasser ausfallende ziegelrote Produkt dürfte nach den Erfahrungen dieser Arbeit entweder ein merichinoides Salz, oder aber die freie Anhydrobase mit Methyl am Stickstoff vorstellen, womit dann ein bisher angenommener Unterschied im Verhalten aliphatischer und aromatischer N-Alkyldihydropyridine wegfiele.

[1]) Umsetzungsprodukte mit Phenylendiamin werden später beschrieben. [2]) II. Mitteilung S. 213, 220, 230.

Versuche.

1-Phenyl-4-(4-oxyphenyl)-2,6-diphenylpyridiniumchlorid. Formel I.

1 Mol 2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid[1]) wird mit $1^1/_2$ Mol Anilin so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die dunkelrote Farbe der Masse in Braungelb übergegangen ist. Nach Waschen mit Äther wird in Alkohol aufgenommen und durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Salz in braungelben Nadeln ausgefällt. Aus heißem Wasser und Salzsäure erhält man hellgelbe Krystalle, die gegen 335° schmelzen. Dieses Salz ist ein halbsaures, wie eine Reihe von Cariusbestimmungen an Präparaten verschiedener Herkunft zeigt.

0,1532 g gaben 0,0706 g AgCl.
0,2105 g „ 0,0970 g AgCl.
0,1860 g „ 0,0856 g AgCl.

Berechnet für $C_{29}H_{22}ONCl + {}^1/_2HCl$:		Gefunden:		
Cl	11,28	11,4	11,4	11,6 %.

In zwei Fällen wurde etwas höhere Chlorwerte erzielt (bis 12,9%), jedoch auch mit viel überschüssiger Salzsäure bei der Darstellung der Wert des einfach sauren Chlorids niemals erreicht.

Durch Erhitzen im Xylolbad gelingt es leicht, den angelagerten Chlorwasserstoff zu entfernen. Man erhält so das gegenüber dem sauren Salz deutlich dunkler gelbfarbige, neutrale Chlorid.

0,1578 g gaben 0,0560 g AgCl.
0,1479 g „ 0,050 g AgCl.

Berechnet für $C_{29}H_{22}ONCl$:		Gefunden:	
Cl	8,2	8,7	8,36 %.

Sehr verschieden verhalten sich die beiden Chloride gegenüber Ammoniak. Versetzt man das halbsaure Salz in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, so erhält man nicht leicht die chlorfreie Base, sondern leuchtend gelbrote, glänzende Nadeln, die beim Auswaschen ihren Glanz einbüßen. Diese Nadeln können oft aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert

[1]) W. Dilthey u. R. Taucher, Ber. 53, 257 (1922).

werden, ohne sich in ihrer Zusammensetzung wesentlich zu verändern. Sie schmelzen gegen 295—300°. Aus verschiedenen Analysen gebe ich zwei von drei- bzw. fünfmal aus Alkohol und Wasser umgelösten Produkten.

0,1128 g gaben 0,0201 g AgCl.
0,1080 g „ 0,0195 g AgCl.

Berechnet für $C_{58}H_{43}O_2N_2Cl$:		Gefunden:	
Cl	4,25	4,4	4,5 %.

Es liegt also ein sehr beständiges merichinoides Salz vor, welches nur äußerst schwer (Kochen mit AgOH) das Chlor quantitativ abgibt.

1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin.
Formel II.

Dihydrat. Bedingung für das Gelingen der Darstellung ist die Verwendung des neutralen Chlorids, welches man durch Erhitzen des halbsauren Salzes im Xylolbad erhält. Dieses löst man in warmem Alkohol und versetzt mit wäßrigem, verdünntem Ammoniak. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, orange Blättchen ab, die aus Alkohol und Wasser umgelöst werden können. Sie sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, obwohl sich dasselbe schon in der Kälte gelb färbt. In Benzol ist die gelbe Verbindung nicht löslich, was in gelbrote Lösung geht, ist die Anhydrobase, die dann durch Bildung des Benzoladditionsproduktes unlöslich wird. Schüttelt man die Benzollösung mit etwas Wasser und Äther, so hellt sich die Farbe nach Gelb auf unter Abscheidung des gelben Hydrats. Schüttelt man das Hydrat mit Wasser und Äther, so färben sich beide Schichten gelb. Beim Erhitzen zeigt die Verbindung folgende Erscheinungen: Gegen 120—130° vertieft sich die Farbe in Rot, bei 173—175° tritt dunkelroter Schmelzfluß ein, bei 200—205° wird die Schmelze unter Aufhellung wieder fest, um dann bei 260—263° zum zweiten Male zu dunkelroter Flüssigkeit zu schmelzen. Die ursprünglich erhaltenen gelben Blättchen enthalten 2 Mol Wasser.

0,1122 g verloren im Xylolbad 0,0096 g.
0,1486 g „ „ „ 0,0126 g.

Berechnet für $C_{29}H_{21}ON + 2H_2O$:		Gefunden:	
$2H_2O$	8,3	8,55	8,47 %.

Monohydrat. Läßt man die gelbe Verbindung einige Zeit im Chlorcalciumexsiccator, so geht 1 Mol. Wasser langsam verloren und es entsteht unter geringer Vertiefung des Farbtons das Monohydrat.

0,1021 g gaben 0,3122 g CO_2 und 0,05 g H_2O.
10,726 mg „ 0,34 ccm N bei 23° und 737 mm.[1])

Berechnet für $C_{29}H_{21}ON + 1H_2O$:		Gefunden:
C	83,38	83,42 %
H	5,56	5,48 „
N	3,36	3,54 „ .

Freie Anhydrobase. Die durch Erhitzen des Orangehydrats erhaltene dunkelrote Verbindung ist nun die freie Base.

0,1220 g gaben 0,3906 g CO_2 und 0,057 g H_2O.[2])

Berechnet für $C_{29}H_{21}ON$:		Gefunden:
C	87,22	87,3 %
H	5,26	5,23 „ .

Die Schmelzerscheinungen dieser Anhydrobase sind denjenigen des Hydrats analog. Sie schmilzt also erstmalig bei 175°, wird dann wieder fest, um bei 263° wieder dunkelroten Schmelzfluß zu geben.

Die Anhydrobase kann auch über das Benzoladditionsprodukt in der weiter unten bei der Tolylverbindung beschriebenen Weise erhalten werden. Dieses bildet schöne, rote, blauschillernde Nadeln.

0,1074 g gaben 0,3476 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.
5,788 mg „ 0,169 ccm N bei 20° und 738 mm.[3])

Berechnet für $C_{29}H_{21}ON + 1C_6H_6$:		Gefunden:
C	88,19	88,2 %
H	5,71	6,3 „
N	2,94	3,3 „ .

Beim Trocknen dieser Substanz im Toluolbad verliert sich das Benzol (14,6 % Gewichtsverlust gegen 16,3 %) und die dunkelroten Krystalle stellen nun ebenfalls die freie Anhydrobase vor.

[1]) Die Mikroanalyse verdanke ich Herrn Dr. Lipps.
[2]) Die Analyse verdanke ich Herrn cand. Pöhlmann.
[3]) Die Mikroanalyse verdanke ich Herrn Dr. Lipps.

0,1220 g gaben 0,3906 g CO_2 und 0,057 g H_2O.
0,1357 g „ 4,5 ccm N bei 24° und 736 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{21}ON$:		Gefunden:
C	87,2	87,3 %
H	5,2	5,2 „
N	3,5	3,6 „ .

Von dieser Base ließen sich auch hellfarbiges Nitrat und Pikrat herstellen.

1-(4-Methylphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-2,6-diphenyl-pyridiniumchlorid. Nach Formel I.

2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid[1]) wurde mit überschüssigem p-Toluidin auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Der bald erstarrende Kuchen wurde dann mit sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen und das Chlorid mit Salzsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol kommen mit Salzsäure hellgelbe Täfelchen, die 2 Mol Wasser enthalten, welches sie unter Braungelbfärbung bei 100—130° verlieren und dann erst bei 343—345° schmelzen.

0,1167 g gaben 0,0352 g AgCl.
0,287 g „ 0,0252 g Gewichtsverlust im Toluolbad.

Berechnet für $C_{30}H_{24}ONCl + 2H_2O$:		Gefunden:
Cl	7,3	7,46 %
$2H_2O$	7,42	7,21 „ ,

nach dem Trocknen im Xylolbad

0,1407 g gaben 0,0454 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{24}ONCl$:		Gefunden:
Cl	7,88	7,98 % .

Nitrat. Die Eisessiglösung des Chlorids versetzt man mit einer Lösung von Silbernitrat in Salpetersäure, wodurch das Chlorsilber sofort quantitativ ausgefällt wird, während sich das Nitrat nach Zugabe von Wasser abscheidet. Aus Eisessig und Wasser gelbliche Krystalle vom Schmp. 168° unter Zersetzung.

0,148 g gaben 8,2 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O_4N_2$:		Gefunden:
N	5,9	6,2 % .

[1]) W. Dilthey u. R. Taucher, a. a. O.

1-(4-Methylphenyl)-2,6-diphenyl-4-chino-1,4-dihydropyridin. Nach Formel II.

Diese Anhydrobase erhält man aus der alkoholischen Lösung obigen Chlorids mit Ammoniak in der Hitze. Die heiße dunkelrote Lösung wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt und liefert dann lange gelbrote Nädelchen, die aus Alkohol und Wasser ganz chlorfrei erhalten werden. Sie enthalten 2 Mol Krystallwasser, welches sie unter Tiefviolettrotfärbung bei 100—130° abgeben, um dann bei 293° zu schmelzen.

0,092 g gaben 0,2705 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
0,285 g verloren im Toluolbad 0,0223 g.

Berechnet für $C_{30}H_{23}ON + 2H_2O$:		Gefunden:
C	79,97	80,21 %
H	6,75	6,95 „
$2H_2O$	8,0	7,83 „ .

Nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz erhält man die wasserfreie Base.

0,1531 g gaben 0,4887 g CO_2 und 0,083 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{23}ON$:		Gefunden:
C	86,92	87,08 %
H	5,61	6,07 „ .

Benzoladditionsprodukt. Nach Formel VI.

Die freie Anhydrobase ist leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Benzol nimmt sie zunächst, läßt jedoch alsbald ein unlösliches Additionsprodukt fallen. Um dieses zu erhalten, löst man daher die Base am besten in wenig Methylalkohol, versetzt mit viel Benzol und destilliert so lange den Methylalkohol ab, bis die Krystallisation beginnt. Man erhält so lange orangerote Nadeln, die das Benzol beim Erhitzen unter Dunklerwerden verlieren und schließlich bei 293—295° dem Schmelzpunkt der Base schmelzen.

0,1278 g gaben 0,4105 g CO_2 und 0,072 g H_2O.
0,453 g verloren im Toluolbad 0,07 g.

Berechnet für $C_{30}H_{23}ON + 1C_6H_6$:		Gefunden:
C	87,95	87,63 %
H	6,0	6,34 „
1 Mol C_6H_6	15,88	15,67 „ .

Die im Toluolbad getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse auf die freie Anhydrobase $C_{30}H_{23}ON$ stimmende Werte.

1-(β-Naphtyl)-2-(4-oxyphenyl)-4,6-diphenyl-pyridiniumsalze.

Da die Einwirkungsprodukte von Aminen auf die entsprechenden in 2-Stellung oxydierten Pyryliumsalze, obwohl sie sich bilden, schlecht zu reinigen sind, wurden nur wenige Salze der Analyse zugeführt.

Kocht man z. B. 2-(4-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumjodid (welches wir aus dem entsprechenden Chlorid mit Jodkalium erhielten ber. J 28,07, gef. 28,2 %) mit einer Benzollösung von β-Naphtylamin, so tritt langsam Umsetzung ein. Aus dem alkoholischen Extrakt fällt Salzsäure das amorphe, gelbe Chlorid. Da weder dieses noch auch die aus ihm mit Ammoniak erhaltene rote Anhydrobase krystallisierten, so wurde aus entsprechender Lösung der letztgenannten dargestellt:

1. das gelbe Pikrat, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol krystallinisch und bei 162—163° schmelzend erhalten wurde,

0,0916 g gaben 6,7 ccm N bei 14° und 741 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{23}ON$, $C_6H_3O_7N_3$:	Gefunden:
N 8,26	8,48 %.

2. das blaßgelbe Perchlorat. Krystalle aus Eisessig vom Schmp. 177—178°

0,1092 g gaben 0,0299 g AgCl.

Berechnet für $C_{33}H_{23}ON$, $HClO_4$:	Gefunden:
Cl 6,62	6,77 %.

Erlangen und Bonn, 10. September 1923.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II).

Von

Otto Fischer.

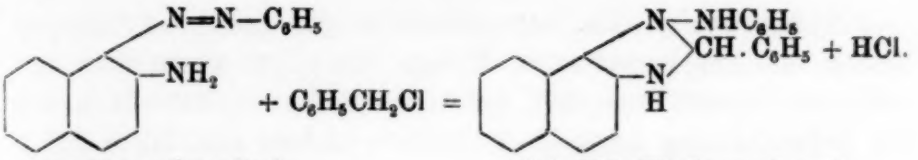
(Eingegangen am 22. September 1923.)

Die Fortsetzung der in der ersten Abhandlung[1]) mitgeteilten Untersuchungen hat die dort erwähnte neue Auffassung über die Konstitution der sogenannten Triazine aus o-Aminoazofarbstoffen und Aldehyden des weiteren bestätigt. Die bisher als Triazine bezeichneten Körper sind in Wirklichkeit N-Arylido-benz- bzw. naphtimidazole, die durch Wanderung von Wasserstoff vom Kohlenstoff zum Stickstoff aus den intermediär gebildeten Benzalverbindungen entstehen. Die Spaltung dieser Produkte durch Reduktion mit Jodwasserstoff oder Zink und Salzsäure führt zu den Benz- bzw. naphtimidazolen unter Abspaltung des Anilidorestes. So wurde auf diesem Wege eine ganze Reihe teils bekannter, teils neuer Imidazole gewonnen, so daß man sich dieses Umweges zuweilen mit Nutzen zur Darstellung der aromatischen Imidazole bedienen kann.

Statt Aldehyde auf die o-Aminoazofarbstoffe einwirken zu lassen, wurden auch einige Versuche angestellt, wie sich Benzylverbindungen (Benzylchlorid usw.) dabei verhalten. Man hätte dabei Dihydroderivate der Arylidobenzimidazole erwarten können. Z. B.:

---

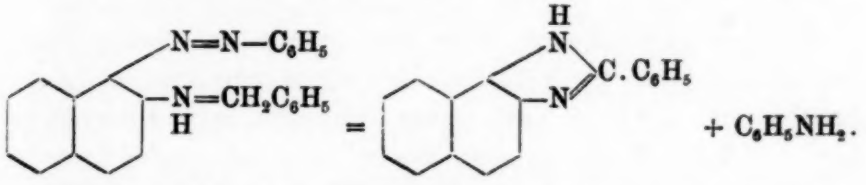
[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 102 (1922).



Benzol-azo-β-naphtyl-amin

N-Anilidodihydro-μ-phenyl-naphtimidazol

Bisher ist es uns jedoch nicht gelungen, solche Dihydroverbindungen zu fassen, vielmehr erhielten wir deren Zerfallsprodukte — Anilin und μ-Phenylnaphtimidazol —, wiederum ein Beweis, daß sich die so äußerst beständigen Benz- bzw. Naphtimidazole immer bilden, wenn deren Entstehung nur irgend möglich ist. Führt man den Benzylrest von vornherein in den Azofarbstoff ein, in dem man z. B. vom Monobenzyl-β-aminonaphtylamin ausgeht, so wird der mit Diazoniumsalzen gebildete Azofarbstoff sehr leicht in jenem Sinne zerlegt:



Da das Orthoaminoazobenzol noch immer ein schwer zugänglicher Körper ist, so sei bemerkt, daß wir zur Erhaltung einiger N-Arylidobenzimidazole den Umweg über die Produkte aus Chrysoidinen und Aldehyden einschlugen, die zuerst durch E. Nölting und Wegelin[1]) bekannt geworden sind.

I. Kondensation von Benzol-azo-β-naphtylamin mit Acetaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und Salicylaldehyd.

(Mitbearbeitet von **E. Thiel**.)

N-Anilido-μ-methylnaphtimidazol. Diese Substanz wurde aus Acetaldehyd und dem Azofarbstoff nach den Angaben von Goldschmidt[2]) dargestellt und zeigte die angegebenen Eigenschaften. Der Körper gibt mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein in gelben derben Krystallen sich abscheidendes, bei 234° schmelzendes Pikrat, das in Wasser und Äther sehr schwer löslich ist und die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_6O_7$ besitzt.

[1]) Ber. 30, 2595 (1897). [2]) Ber. 24, 1005 (1891).

Nitrosamin. Die Base wurde in gut gekühlter Eisessiglösung mit der berechneten Menge von gepulvertem Natriumnitrit in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Man ließ die gelbe Lösung noch 1—2 Stunden stehen und fällte durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser. Die ausgeschiedene, etwas harzige Masse wurde gut mit Wasser gewaschen, dann mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und konzentriert. Auf Zusatz von Petroläther bis zur Trübung schieden sich schöne gelbe Nadeln ab, die sich bei 124° zersetzen und die Liebermannsche Reaktion zeigten. Die NO-Gruppe wird leicht abgespalten, so z. B. beim Behandeln in Eisessig mit Zink.

0,1422 g gaben 22,86 ccm N bei 15° und 738 mm.

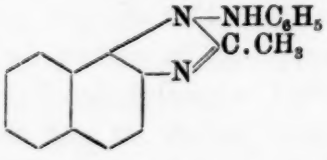
Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O$:		Gefunden:
N	18,5	18,47 %.

Acetylverbindung. Die Base wurde mit wenig Benzol unter Zusatz von 4—5 Teilen Essigsäureanhydrit in Lösung gebracht und längere Zeit unter Abschluß von Feuchtigkeit gekocht, dann destillierte man Benzol und das meiste Anhydrid im Vakuum ab, wonach der dicke Rückstand sich alsbald in derbe farblose Krystalle verwandelte, die sowohl in Benzol wie in Eisessig leicht löslich waren. Die Substanz wurde einige Tage im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet und schmolz dann unter Zersetzung bei etwa 230°.

0,2468 g gaben 29,4 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
N	13,3	13,4 %.

Anlagerung von Jodmethyl an die Base. Bei der Einwirkung von Jodmethyl erhielt G. (a. a. O.) ein anscheinend einheitliches, sehr schwer lösliches Jodmethylat. Nach unserer Auffassung der Base als Anilidoverbindung



war die Einheitlichkeit des Anlagerungsproduktes auffallend. In dem Molekül befinden sich ja nach dieser Formulierung

zwei tertiäre und eine sekundäre N-Bindung, es sollte sich also wenigstens teilweise auch das jodwasserstoffsaure Salz einer Monomethylanilidoverbindung bilden. Dies ist auch der Fall. Da dieses letztere Salz mit Alkalien, im Gegensatz zu den quartären Jodiden, die die Hauptmasse der Reaktion bilden, die Base abscheiden mußte, so wurde folgendermaßen verfahren. Wir kochten das N-Amido-μ-phenylnaphtimidazol in Benzollösung mit überschüssigem Jodmethyl so lange am Rückflußkühler (unter einigen Centimetern Quecksilberdruck), bis sich der feine krystalline Niederschlag nicht mehr vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Je 2 g davon wurden mit $^1/_2$ Liter Wasser aufgekocht, dann bis zur alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt, wobei nicht alles in Lösung geht, und heiß filtriert. Sowohl das Filtrat als auch der Niederschlag (letzterer nach dem Trocknen) wurden mit heißem Benzol ausgeschüttelt bzw. extrahiert. Man erhält so eine rotgefärbte Benzollösung, die nach scharfem Trocknen mit Pottasche und geeigneter Konzentration die neue Methylbase noch etwas rötlich gefärbt abschied. Sie wurde noch einige Male aus Benzol bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert und in schönen glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 195° gewonnen. Die Base ist leicht löslich in Holzgeist, Benzol, Aceton, schwer in Wasser. Sie unterscheidet sich von der Ausgangsbase durch den Mangel der Nitrosaminbildung. Ausbeute 0,2—0,3 g.

0,1173 g gaben 0,341 g CO_2 und 0,066 g H_2O.
0,1319 g „ 17,8 ccm N bei 26° und 733 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:		Gefunden:
C	79,4	79,3 %
H	6,0	6,1 „
N	14,6	14,9 „ .

Salzsaures Salz. Dieses durch Zufügung von konzentrierter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base als krystalliner Niederschlag erhaltene Salz wurde aus wenig Wasser in seidenglänzenden verfilzten Nadeln vom Schmp. 250° gewonnen.

0,1106 g gaben 0,0492 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$.HCl:		Gefunden:
Cl	10,95	11,0 %.

Benzol-azo-β-naphtylamin und o-Chlorbenzaldehyd.

Gleiche Mole Azofarbstoff und o-Chlorbenzaldehyd wurden mit Alkohol und etwas Eisessig zum Brei verrührt und dieser einige Zeit auf dem Wasserbdde erwärmt. Die Reaktion verläuft sehr rasch. Der noch rötlich gefärbte Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und aus Benzol–Alkohol (Tierkohle) gereinigt, wobei farblose, büschelförmige Nadeln vom Schm. 231° gewonnen wurden, die sich in Äther und in Benzol schwer, in heißem Alkohol ziemlich leicht lösen.

0,2177 g gaben 22,2 ccm N bei 23° und 740 mm.
0,1652 g „ 0,0653 AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{16}N_3Cl$:		Gefunden:
N	11,36	11,43 %
Cl	9,5	9,78 „ .

Die Base gibt in heißer konzentrierter Lösung mit Pikrinsäure ein bei 192° unter Zersetzung schmelzendes gelbes krystallines Pikrat. Ferner in Eisessig mit festem Natriumnitrit behandelt ein in schönen gelben Tafeln krystallisierendes Nitrosamin.

Kondensation des Azofarbstoffs mit Salicylaldehyd.

Hier kann man die Bildung eines gefärbten Zwischenproduktes — Oxybenzalverbindung — sehr schön beobachten. Erwärmt man nämlich gleiche Mole des Azofarbstoffs und reinem Salicylaldehyd in konzentrierter Lösung von säurefreiem absolutem Alkohol einige Minuten, so wird die Lösung tiefrot gefärbt und scheidet im Vakuumexsiccator nach und nach schöne violettstichige flache Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{23}H_{17}N_3O$ und gehen beim Erwärmen auf 100—110° oder durch Erwärmen mit Eisessig oder ähnlicher Säuren rasch in die umgelagerte farblose Base über, die nach ihren Eigenschaften als N-2-Oxyanilido-μ-phenylnaphtimidazol angesehen werden muß. Denn diese Base bildet sowohl ein in schönen goldgelben Prismen krystallisierendes Nitrosamin, als auch eine Diacetylverbindung. Letztere wurde in derselben Weise dargestellt, wie die Acetylverbindung des oben erwähnten Kondensationsproduktes mit Acetaldehyd. Die Ver-

bindung wurde aus trocknem Benzol in wasserklaren Tafeln vom Zersetzungspunkt 169° gewonnen.

0,1730 g gaben 0,4714 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
0,2255 g „ 19,6 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3O_3$:		Gefunden:
C	74,46	74,34 %
H	4,86	5,12 „
N	9,66	9,77 „ .

Kondensation des Azofarbstoffs mit p-Oxybenzaldehyd.

Die Reaktion verläuft in derselben Weise, wie die früher geschilderte mit o-Chlorbenzaldehyd. Die rohe gefärbte Base wurde aus Benzol–Alkohol (Tierkohle) gereinigt und bildete derbe farblose Krystalle vom Zersetzungsp. 233°. Die Substanz ist schwerlöslich in Alkohol, in verdünnter Natronlauge löst sie sich auf Zusatz von etwas Alkohol leicht auf.

0,1612 g gaben 17,4 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
N	11,97	12,12 % .

Nitrosamin. Ebenso dargestellt, wie die früher beschriebenen Nitrosamine, bildet dieser Körper hellgelbe feine Krystalle, die beim Erhitzen sich von 160° an dunkelfärben und gegen 200° sich total zersetzen.

Diacetylverbindung. Dieses wurde genau so gewonnen, wie die vorher beschriebene und bildete aus trocknem Benzol farblose Prismen, die sich bei etwa 224° zersetzen.

0,1514 g gaben 0,4134 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
0,1132 g „ 9,9 ccm N bei 23,5° und 740 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3O_5$:		Gefunden:
C	74,4	74,5 %
H	4,8	5,0 „
N	9,6	9,8 „ .

II. Überführung der N-Arylidobenz- bzw. -naphtimidazole in Benz- bzw. -naphtimidazole durch Jodwasserstoff.

(Unter Mitbearbeitung von **Friedr. Stauber** und **W. Hild.**)

Werden die Produkte aus o-Aminoazofarbstoffen und Aldehyden in geeigneter Weise mit Jodwasserstoff (1,7 spez.

Gew.) unter Druck behandelt, so werden sie meist glatt in die betreffenden primären Amine und die Imidazole gespalten. Enthalten sie Nitrogruppen, so werden diese gleichzeitig reduziert. Bei der großen Beständigkeit der Benz-m-naphtimidazole gegen Jodwasserstoff[1]) kann man dabei getrost bei Temperaturen von 180—200° arbeiten ohne befürchten zu müssen, daß die Imidazole weiter verändert werden. Wir haben es also hierbei mit einer allgemeinen Methode zu tun, nach der wir schon sehr viele teils bekannte teils neue Benz- und -naphtimidazole gewonnen haben. Hier einige Beispiele.

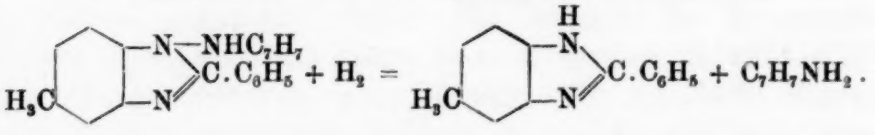
N-Paratoluido-μ-phenyl-3,4-tolimidazol. Dieser aus o-Aminoazotoluol und Benzaldehyd von Goldschmidt[2]) zuerst erhaltene Körper vom Schmp. 220° wurde nach dessen Angaben gewonnen.

2 g der Substanz wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (nach Zeisel) und 1 g rotem Phosphor während 4—5 Stunden unter Druck auf 180—190° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte eine farblose krystallinische Masse abgeschieden, die aus heißem Wasser umkrystallisiert rein weiß erschien. Man löste sie in heißem Wasser, setzte Ammoniak zu und trieb das gebildete Paratoluidin mit Wasserdampf ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde eingedampft und schied nun μ-Phenyl-tolimidazol in nahezu theoretische Ausbeute ab. Aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz in derben weißen Krystallen vom Schmp. 240° erhalten.

0,1322 g gaben 15,6 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	13,4	13,6 % .

Der Prozeß verläuft also folgendermaßen:



N-Paratoluido-μ-(2-chlorphenyl)-tolimidazol.

4,5 g Orthoamino-azotoluol, 3 g o-Chlorbenzaldehyd und etwas Alkohol wurden mit 4 ccm Eisessig übergossen und nun

[1]) Vgl. O. Fischer, Ber. 22, 645 (1889).
[2]) Ber. 23, 505 (1890).

so lange erhitzt bis die Farbe bräunlichgelb geworden war. Die anfangs abgeschiedene ölige Masse erstarrte beim Verreiben mit Eis–Wasser krystallinisch.

Aus mäßig verdünntem Alkohol gewann man die Substanz in weißen derben monoklinen Krystallen vom Schmp. 195°.

0,1314 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}ClN_3$:		Gefunden:
N	12,07	11,8 %.

Pikrat. Diese Verbindung, erhalten durch Zusammenbringen von molaren Mengen der Komponenten in warmen Alkohol, bildet dünne gelbe radialgelagerte Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°.

0,1971 g gaben 25,7 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}ClN_6O_7$:		Gefunden:
N	14,6	15,08 %.

Nitrosamin. Die Base wurde mit wenig Eisessig aufgeschlemmt und dazu unter Abkühlen die berechnete Menge von 1 Mol Natriumnitrit in gepulvertem Zustande nach und nach zugegeben. Beim Schütteln tritt alsbald Lösung ein. Man ließ $^1/_2$ Stunde kalt stehen und versetzte mit Eiswasser. Die abgeschiedene gelbgrünliche, krystalline Masse wurde aus Alkohol gereinigt; Zersetzungsp. bei etwa 124°.

0,1937 g gaben 25,7 ccm N bei 15° und 729 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_4ClO$:		Gefunden:
N	14,8	15,03 %.

Das Nitrosamin wird beim Erwärmen mit Salzsäure oder durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub leicht wieder in die ursprüngliche Base verwandelt. Es gibt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

Reduktion der Base $C_{21}H_{18}N_3Cl$ mit Jodwasserstoff.

Diese Reduktion wurde genau so durchgeführt, wie die der Base $C_{21}H_{19}N_3$. Es bildete sich neben p-Toluidin die neue Base $C_{14}H_{11}N_2Cl$, die aus verdünntem Alkohol weiße Nädelchen vom Schmp. 160° bildete. Am Kupferdraht erhitzt gaben sie starke Grünfärbung der Flamme (Halogen).

0,1188 g gaben 12,3 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3Cl$ = μ-2-chlor-phenyl-tolimidazol:		Gefunden:
N	11,5	12,1 %.

Pikrat. Aus molaren Mengen der Komponenten in warmem Alkohol dargestellt, bildet dieses Salz schöne hellgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 189°.

0,11 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_5ClO_7$:		Gefunden:
N	14,8	15,1 %.

N-μ-Toluido-μ-3-Nitrophenyltolimidazol.

Diese Substanz ist schon von Nölting[1]) erhalten worden. 4,5 g o-Aminoazotoluol, 3 g m-Nitrobenzaldehyd wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen, 1 ccm Eisessig zugesetzt und erwärmt. Nach 15—20 Minuten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, den man absaugte, darauf mit kaltem Alkohol auswusch, schließlich aus siedendem Alkohol umkrystallisierte, wobei graugelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 224—225° erhalten wurden. (Nölting gibt 228° an.)

0,1036 g gaben 14,3 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,6	15,7 %.

Bringt man molare Mengen von heißen alkoholischen Lösungen der Base mit Pikrinsäure zusammen, so erhält man beim Erkalten gelbe kugelige Aggregate des Pikrats vom Zersetzungsp. 174°.

Nitrosamin. Dieses in Eisessiglösung mit gepulvertem Natriumnitrit in der Kälte dargestellte, durch Eiswasser aus der Lösung abgeschiedene Produkt, bildet aus heißem Alkohol krystallisiert grünlichschimmernde Krystallplatten, die sich bei etwa 120° zersetzen. Dieses Nitrosamin wird durch Mineralsäuren leicht gespalten unter Entwicklung von NO.

0,1019 g gaben 16,4 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_5O_3$:		Gefunden:
N	18,1	18,3 %.

[1]) Ber. 30, 2603 (1897).

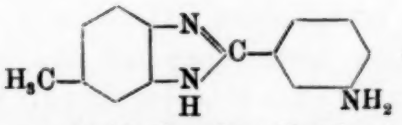
Die Reduktion des Nitrokörpers wurde in derselben Weise durchgeführt, wie oben beschrieben. 2 g der Substanz 10 ccm HJ (1,7) wurden 5 Stunden unter Druck auf 180—200° erhitzt. Die in der Röhre abgeschiedenen Krystallmassen löste man in heißem Wasser, fällte mit NH_3 und verjagte das p-Toluidin.

Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schied sich dabei in weißen Krystalldrusen von plattigen Gebilden, die bei 236° schmolzen, ab.

0,0774 g gaben 12,8 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:		Gefunden:
N	18,8	19,0 %.

Der Synthese gemäß kommt der Substanz die folgende Struktur zu:



μ-3-Amidophenyl-p-tolimidazol

Die Anwesenheit der Amidogruppe läßt sich leicht daran erkennen, daß die Substanz diazotierbar ist und in der Diazoniumform mit β-Naphtol usw. zu Farbstoffen kuppelt.

In derselben Weise wurden auch die beiden von Nölting (a. a. O.) aus o-Amino-azo-toluol und o-Nitro- bzw. -Paranitrobenzaldehyd dargestellten N-Anilido-μ-3-Phenyl- und N-Anilido-μ-4-Phenyltolimidazole reduziert.

Das aus o-Nitrobenzaldehyd gewonnene Produkt bildete schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 230° in Übereinstimmung mit den Angaben von Nölting.

Wir gewannen davon noch ein Pikrat, das aus Alkohol in warzenförmigen, schwefelgelben Krystallen vom Zersetzungspunkt 182° sich abschied, sowie ein Nitrosamin, genau so wie die Metaverbindung gewonnen, das aus Alkohol gelbgrüne Kryställchen vom Zersetzungsp. 130° bildete und die Liebermannsche Reaktion sehr schön gab. Im Vakuum getrocknet gab das Nitrosamin 18,14 % N, während sich 18,05 % berechnen.

Die Reduktion der Base mit HJ wurde in derselben Weise vollführt, wie bei der Metaverbindung. Die neben p-Toluidin gewonnene Base $C_{14}H_{13}N_3$ = μ-o-Amidophenyl-p-tolimidazol

wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, die weißen Nädelchen schmolzen bei 190°.

0,1143 g gaben 19,0 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:		Gefunden:
N	18,8	18,95 %.

Das aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Aminoazotoluol hergestellte Produkt entspricht den Angaben von Nölting (a. a. O.). Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leichter dagegen in Pyridin, aus dem es in schönen gelben Krystallen gewinnbar ist. Schlemmt man die Substanz in Eisessig auf und setzt gepulvertes Natriumnitrit zu, so erhält man alsbald eine vollkommene Auflösung von tiefdunkelgelber Farbe, woraus Wasser beim vorsichtigen Zugießen ein gelbes sich leicht zersetzendes Nitrosamin abschied.

Das wie früher beschrieben mit HJ und Phosphor gewonnene μ-p-Aminophenyltolimidazol krystallisierte aus heißem Wasser in weißen Blättchen, die ein Hydrat der Base sind, das bei 124° schmilzt und bei höherem Erhitzen das Krystallwasser verliert. Das entwässerte Produkt ergab:

0,0757 g gaben 12,2 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:		Gefunden:
N	18,8	19,0 %.

Diese Base läßt sich leicht diazotieren, enthält also eine primäre Aminogruppe. Das Diazoniumchlorid kuppelte mit β-Naphtol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin zu einem schönen rotbraunen Azofarbstoff, der aus Eisessig krystallisiert bei 330° schmolz, mit β-Naphtylamin gab die Diazoniumverbindung einen ebenfalls tiefrotbraunen Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure grünstichigblau löste, mit Dimethylanilin einen roten Farbstoff.

N-p-Dimethylamidoanilido-tolimidazol. Diese Substanz erhält man durch Kochen von o-Amino-azotoluol und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessiglösung. Sie bildet aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert weiße lange Nadeln vom Schmp. 249°.

0,1041 g gaben 15,87 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{24}N_4$:		Gefunden:
N	15,8	15,9 %.

Der Körper gibt in benzol-alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Pikrinsäure ein sehr schönes Pikrat, das in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 177° krystallisiert. Auch ein Nitrosamin vom Zersetzungsp. 85° wurde gewonnen. Die Reduktion der Base mit Jodwasserstoff lieferte neben p-Toluidin dasselbe bei 124° schmelzende p-Aminophenyltolimidazol wie die Base aus o-Aminoazotoluol und p-Nitrobenzaldehyd in guter Ausbeute. (Die Methylgruppen der $-N\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}$-Gruppe werden durch H ersetzt.)

Reduktion von N-Anilido-μ-phenylnaphtimidazol mit Jodwasserstoffsäure. Wird dieser aus Benzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd nach Goldschmidt gewonnene Körper mit 5 Teilen Jodwasserstoff (von 1,5 bis 1,7 spez. Gew.) und 1 Teil rotem Phosphor 4—5 Stunden unter Druck auf 180—190° erhitzt, so ist die Spaltung vollständig. Die in den Röhren abgeschiedenen jodwasserstoffsauren Salze waren in Wasser sehr schwer löslich. Man löste sie in kochendem verdünntem Alkohol, versetzte mit NH_3, trieb das Anilin ab und krystallisierte den Rückstand aus verdünntem Alkohol, aus dem sich μ-Phenylnaphtimidazol in farblosen flachen Nadeln abschied (Schmp. 122° bzw. 217—218°). Genau in derselben Weise wird das μ-Phenylnaphtimidazol auch durch Reduktion von p-Toluido-μ-phenylnaphtimidazol, ferner aus N-p-Bromanilido-μ-phenylnaphtimidazol gewonnen, überhaupt aus allen Kondensationsprodukten, die man aus Benzaldehyd und im Benzolkern substituierten (CH_3, Cl, Br, Nitro, Carboxyl, OH) Benzol-azo-β-naphtylaminen gewinnt.

p-Oxybenzol-azo-β-naphtylamin. Dieser in schönen hellroten Krystallen erhältliche Farbstoff wurde aus 1 Mol diazotiertem p-Aminophenol und 1 Mol β-Naphtylamin, gelöst in Alkohol, bei 40° durch Umrühren gewonnen. Er löst sich leicht mit rotgelber Farbe in verdünntem Alkali, ebenso in Pyridin.

0,1086 g gaben 15,6 ccm N bei 21° und 730 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$:		Gefunden:
N	16,0	16,02 %.

Diacetylverbindung. Man tropft unter Abkühlen zu einer Lösung des Farbstoffs in wenig Pyridin etwas mehr als 2 Mol Acetylchlorid. Es tritt dabei starke Erwärmung auf.

Nach längerem Stehen schieden sich lange orangerote Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184° schmolzen.

0,0866 g gaben 9,4 ccm N bei 24° und 736 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
N	12,1	12,1 % .

Dibenzoylverbindung. Diese wurde genau wie die Acetylverbindung gewonnen und in langen gelbroten Nadeln vom Schmp. 199°.

0,1312 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}N_3O_3$:		Gefunden:
N	9,0	9,16 % .

Verhalten der Base gegen Benzaldehyd. Molare Mengen des Farbstoffs und Aldehyds wurden mit einer noch eben zur Lösung hinreichenden Menge Alkohol und einigen Tropfen Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach etwa 20 Minuten entfärbte sich die Lösung und schied eine feinkrystallinische Masse ab, die fast farblos war. Sie wurde abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Die schwer lösliche Verbindung wurde aus Benzol–Alkohol (1:1) in weißen Nädelchen vom Schmp. 183° erhalten.

0,177 g gaben 0,509 g CO_2 und 0,077 g H_2O.
0,102 g „ 11,0 ccm N bei 24° und 735 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
C	78,6	78,4 %
H	4,8	4,8 „
N	11,9	12,0 „ .

Das N-p-Oxyanilido-μ-phenylnaphtimidazol gibt ein Nitrosamin, das erhalten wird durch Eintragen von gepulvertem Natriumnitrit in die kalte Eisessigaufschlemmung der Base. Es tritt durch Umschütteln nach und nach klare Lösung mit roter Farbe ein. Nach einstündigem Stehen wurde durch Verdünnen mit Eiswasser das Nitrosamin als roter krystalliner Niederschlag gefällt, mit Wasser gut gewaschen und rasch getrocknet. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei etwa 135°. Es zeigte die Liebermannsche Reaktion

0,0932 g gaben 12,02 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{16}N_4O_2$:		Gefunden:
N	14,7	14,74 % .

Das Nitrosamin spaltet leicht wieder die NO-Gruppe ab, wenn man es z. B. mit Zinkstaub in Eisessig bis zur Entfärbung schüttelt. Beim verdünnen mit Wasser schied sich wieder die Base vom Schmp. 183° ab.

Bei der Spaltung mit Jodwasserstoff (2 g Base, 8 ccm HJ [1,5 spez. Gew.] 0,5 g roter Phosphor 5 Stunden auf 170—180° erhitzt) zerfiel das N-p-Oxyanilido-μ-phenylnaphtimidazol in p-Aminophenol und μ-Phenylnaphtimidazol vom Schmelzpunkt 121 bzw. 217°. Die Isolierung des letzteren geschah über das in Salzsäure sehr schwer lösliche Salz.

N-p-Oxyanilido-μ-o-chlorphenylnaphtimidazol. Diese Substanz wurde aus dem Azofarbstoff mit o-Chlorbenzaldehyd genau wie das vorhergehende Produkt $C_{23}H_{17}N_3O$ dargestellt. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und wurde aus viel siedendem Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmp. 198° gewonnen.

0,1171 g gaben 0,3069 g CO_2 und 0,0429 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{16}N_3OCl$:		Gefunden:
C	71,6	71,5 %
H	4,15	4,1 „ .

Die Base gibt ein rotes Nitrosamin, das sich beim Erhitzen bei etwa 110° zersetzt.

Bei der Spaltung mit Jodwasserstoff, die ebenso durchgeführt wurde, wie bei der vorherigen Base, erhielt man in den Röhren schöne weiße, in Wasser schwer lösliche kurze Nadeln des jodwasserstoffsauren Salzes der neuen Base abgeschieden. Letztere wurde aus der wäßrigen Lösung mit Ammoniak abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Substanz in weißen Nadeln vom Schmp. 214° erhalten wurde.

0,176 g gaben 16,2 ccm N bei 22° und 728 mm.

Ber. für $C_{17}H_{11}N_2Cl$ = μ-o-Chlorphenylnaphtimidazol:		Gefunden:
N	10,1	10,2 % .

N-p-Oxy-μ-o-oxyphenylnaphtimidazol. Berechnete Mengen des Azofarbstoffs und Salicylaldehyd wurden in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Eisessig 1 bis 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich das Kondensat schon

in der Hitze als krystallines Produkt abschied, das sofort filtriert und mit Äther ausgewaschen wurde. Erhitzt man zulange, so wird das Reaktionsprodukt unrein und harzig. Aus Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert wurden weiße Nadeln vom Schmp. 276° erhalten. Die Substanz ist in Alkohol schwer, in Eisessig und in Pyridin leicht löslich.

0,0931 g gaben 0,2575 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3O_2$:		Gefunden:
C	75,2	74,9 %
H	4,6	4,6 „ .

Die Substanz gibt ein gelbes krystallinisches Nitrosamin.

Bei der Spaltung mit 5 Teilen Jodwasserstoff (1,5 spez. Gew.) und 0,5 g rotem Phosphor bei 170—180° waren in den Röhren schöne weiße Krystalle abgeschieden, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Die daraus mit NH_3 gefällte Base bildete aus verdünntem Alkohol weiße Nädelchen vom Schmp. 280°. Die Base löst sich leicht in Äther, Benzol, Pyridin und in Alkalien, sehr schwer in Wasser.

0,1080 g gaben 10,57 ccm N bei 23° und 734 mm.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$ = μ-o-Oxyphenyl-naphtimidazol:		Gefunden:
N	10,7	10,9 % .

N-p-Oxyanilido-μ-furylnaphtimidazol. 1 Mol. des Azofarbstoffs wurde mit 1 Mol. Furfurol in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Eisessig 10—20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die ausgefallene, noch etwas gefärbte krystalline Masse wusch man mit Äther und krystallisierte aus viel Alkohol um. Man erhielt weiße Nadeln vom Schmp. 195°. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin. Sie gibt in wenig Eisessig mit 1 Mol. Pikrinsäure versetzt ein gelbes, pulveriges Pikrat, das mit heißem Wasser und mit Äther gewaschen wurde. Ferner gibt die Base mit Natriumnitrit ein gelbes, leicht zersetzliches Nitrosamin, das beim Behandeln mit etwas Zinkstaub in Eisessig die NO_2-Gruppe abspaltet.

0,1280 g gaben 0,3463 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.
0,1873 g „ 20,72 ccm N bei 24° und 734 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden:
C	73,9	73,8 %
H	4,4	4,35 „
N	12,3	12,3 „ .

Bei allen den angeführten N-Arylido-μ-Tol- und Naphtimidazolen gelingt die Spaltung mit Jodwasserstoff in ausgezeichneter Weise, während diese Substanzen gegen Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig, sehr beständig sind, führt man aber Nitrogruppen in die Moleküle ein, so gelingt die Spaltung oft auch durch letztere Reduktionsmittel. Wenn man z. B. den aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphtylamin, schon von R. Meldola[1]) beschriebenen Azofarbstoff vom Schmp. 181° mit Benzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd usw. in die entsprechenden Kondensationsprodukte überführt, so lassen diese sich schon mit Zinkstaub und Eisessig in p-Phenylendiamin und die entsprechenden μ-Phenylnaphtimidazole spalten.

N-p-Nitranilido-μ-o-chlorphenylnaphtimidazol.

Der Azofarbstoff vom Schmp. 181° wurde mit 1 Mol. o-Chlorbenzaldehyd in konzentrierter Eisessiglösung zum Sieden erhitzt. Bereits nach 5 Minuten fiel das schwer lösliche farblose Kondensat aus. Es wurde mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, wobei hellgelbe Krystalle vom Schmp. 283° gewonnen wurden.

0,1233 g gaben 14,95 ccm N bei 22° und 743 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{15}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
N 13,5	13,7 %.

Die Substanz gibt ein gelbes Nitrosamin vom Zersetzungspunkt 105—107°.

Der Körper, in etwa 30 Teilen Eisessig gelöst, wurde mit Zinkstaub so lange gekocht, bis totale Entfärbung eingetreten war. Alsdann wurde filtriert und zum blaufluorescierenden Filtrat konzentrierte Salzsäure zugesetzt, worauf sich beim Erkalten das salzsaure μ-o-Chlorphenylnaphtimidazol abschied, während salzsaures Paraphenylendiamin in Lösung blieb. Das schwer lösliche Salz wurde mit Wasser gewaschen und durch Zusatz von Ammoniak in die Base verwandelt, die aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 214° krystallisierte und sich mit dem früher beschriebenen μ-o-Chlorphenylnaphtimidazol als identisch erwies.

[1]) Journ. Chem. Soc. 43, 432.

III. Carboxybenzol-azo-β-naphtylamine und Aldehyde.

(Mitbearbeitet von **G. Seufert** und **H. Hojer.**)

Der Azofarbstoff, gewonnen aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphtylamin, das in lauwarmem Alkohol gelöst war, fällt vollständig aus, wenn man Natriumacetat zusetzt. Er bildet aus Benzol schöne carmoisinrote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 182—183° und bildet sowohl mit Basen, wie mit Säuren schöne Salze.

Verhalten gegen Benzaldehyd. 5 g Farbstoff und 2,5 g Benzaldehyd wurden in konzentrierter alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit begann sich in der Hitze ein rosagefärbter Niederschlag abzuscheiden. Nach etwa zweistündigem Kochen ließ man erkalten, saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Äther und krystallisierte aus Eisessig bei Gegenwart von etwas Tierkohle um. Man gewann so gut ausgebildete farblose, monokline Prismen, die sich beim Erhitzen von 250° an verfärben und unter Zersetzung bei 263—264° schmolzen.

0,1825 g gaben 18,2 ccm N bei 22° und 743 mm.

Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O_2$ = N-2-Carboxyanilido-μ-phenylnaphtimidazol:		Gefunden:
N	11,1	11,3 %.

Die Substanz gibt sowohl mit Säuren wie mit Alkalien Salze; auch in kaltem Ammoniak löst sich der Körper leicht zum Ammoniumsalz, das aber beim Kochen der Lösung dissoziiert. Es gelang nicht, die Substanz in ein Nitrosamin oder eine Acetylverbindung überzuführen, was offenbar der in Orthostellung befindlichen Carboxylgruppe zuzuschreiben ist.

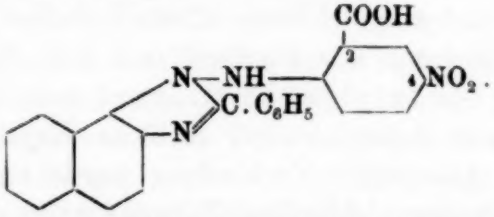
Nitrierung. Leitet man in die Eisessiglösung salpetrige Säure im Überschuß ein, so scheidet sich ein fast farbloses salpetersaures Salz des Mononitrokörpers nach und nach ab. Letzteres gewinnt man besser, wenn man die kalte Eisessiglösung mit 3—4 Mol. rauchender Salpetersäure versetzt und längere Zeit stehen läßt. Es hatten sich dann weiße verfilzte Nadeln des Salzes abgeschieden, die man nach dem Absaugen mit Äther wusch. Das Salz dissoziiert leicht durch Wasser, verdünnten Alkohol oder beim Erwärmen auf 100—110°.

Der dabei gebildete Nitrokörper krystallisierte aus Benzol-Alkohol (1 : 1) in hellgelben Pyramiden vom Schmp. 274°.

0,1912 g gaben 0,4758 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.
0,1535 g „ 18,5 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4O_4$:		Gefunden:
C	67,9	67,8 %
H	3,8	3,9 „
N	13,2	13,3 „ .

Da dieser Mononitrokörper mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 170—180° unter Druck μ-Phenylnaphtimidazol liefert, so muß die Nitrogruppe in den Arylidokern getreten sein und kommt dem Körper folgende Formel zu:



In heißer Soda oder verdünnten Alkalien löst sich die Substanz tiefrot (Pseudosalze bildend).

Verhalten des Azofarbstoffs gegen Alkalien. Durch Kochen des Azofarbstoffs in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd und Zusatz von einigen Tropfen Pyridin gewonnen, schmolz dieser Körper, aus Benzol–Alkohol gereinigt, bei etwa 283° unter Gasentwicklung (CO_2), nachdem er sich schon von 260° an etwas zersetzte. Er bildet farblose, schön ausgebildete monokline Tafeln.

0,2113 g gaben 25,35 ccm N bei 26° und 740 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden:
N	13,2	13,3 % .

Beim Spalten mit Jodwasserstoff wurde μ-Methylnaphtimidazol, $C_{12}H_{10}N_2$ (Schmelzpunkt wasserfrei 168°, Schmelzpunkt des Pikrats 242°), erhalten.

N-m-Carboxyl-azo-β-naphtylamin und Aldehyde.

Der aus diazotierter m-Aminobenzoesäure und β-Naphtylamin gewonnene Azofarbstoff bildete, aus 50 prozent. Alkohol krystallisiert, schöne sternförmige, gelbrote Nadeln vom Schmelzpunkt 220°.

Die Kondensationsprodukte mit Aldehyden, die nach demselben Verfahren gewonnen werden wie die vorhergehenden, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Alkohol, Äther, Benzol, Nitrobenzol aus, scheiden sich daher bei der Reaktion meist schon in der Hitze als feinpulverige Niederschläge ab. Sie lösen sich leicht in Alkalien und verdünntem Pyridin als Salze. Gereinigt werden sie daher zweckmäßig durch Auflösen in wäßrigem Pyridin, Entfärben mit Tierkohle und Fällen in der Hitze mit Essigsäure.

So wurde aus dem Azofarbstoff mit Acetaldehyd das bei 276° schmelzende N-3-Carboxy-μ-methylnaphtimidazol gewonnen, das auch aus Benzol–Alkohol umkrystallisiert werden kann und ein farbloses, krystallinisches Pulver bildete, ebenso gewannen wir aus Furfurol und dem Azofarbstoff das N-3-Carboxyl-μ-furylnaphtimidazol vom Schmp. 273 bis 274°, sowie aus Salicylaldehyd farblose Krystallkörner vom Schmp. 232°. Aus letzter Verbindung wurde auch ein schönes, goldgelbe Blättchen bildendes Nitrosamin gewonnen, das sich beim Erhitzen auf etwa 110° zu zersetzen beginnt. Die Verbindungen wurden analysiert.

p-Carboxybenzol-azo-β-naphtylamin. Der Azofarbstoff aus diazotierter p-Aminobenzoesäure und β-Naphtylamin, in bekannter Weise gewonnen, bildet aus Benzol–Alkohol feine carminrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer vom Schmp. 263—264°. Er löst sich sowohl in Säuren wie Alkalien und gibt, mit 3 Teilen Essigsäureanhydrid übergossen und gelindes Erwärmen bis zur Lösung, nach dem Erkalten eine Acetylverbindung, die aus Alkohol schöne braunrote, büschelförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 245° bildete.

Die Kondensationsprodukte mit Aldehyden bilden sich sehr leicht durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung. Zusätze von Eisessig, Pyridin usw. als Katalysatoren sind überflüssig, da offenbar die Carboxylgruppe deren Funktion übernimmt.

N-4-Carboxybenzol-μ-phenylnaphtimidazol.

Übergießt man 5 g des Azofarbstoffs und 2 g Benzaldehyd mit 100—150 ccm Alkohol, wobei vollständige Lösung nicht einzutreten braucht, so werden schon nach kurzem Erhitzen

schwach rotgefärbte, kleine Prismen abgeschieden, die sich beim Abdestillieren des Alkohols noch vermehren (etwa 6 g). Der Körper wurde zunächst mit Äther gewaschen und dann aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert; schöne farblose, kurze Prismen vom Schmp. 255°, wobei geringe Zersetzung unter Verfärbung nach Grün eintrat.

0,1103 g gaben 11,2 ccm N bei 26° und 735 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3O_2$:		Gefunden:
N	11,1	11,2 %.

Die Substanz löst sich sowohl in Säuren, wie in Alkalien. Löst man sie in heißer verdünnter Natronlauge oder Soda, so scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz gallertartig ab. Sie gibt ein in gelben verfilzten Nadeln krystallisierendes, bei 205° unter Zersetzung schmelzendes Pikrat, $C_{30}H_{20}N_6O_9$.

Acetylverbindung. Der Körper $C_{24}H_{17}N_3O_2$ wurde in trockenem Benzol und 2—3 Teilen Acetanhydrid längere Zeit gekocht, dann Benzol und das überschüssige Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Der dicke Rückstand wurde im Vakuumexsiccator nach einigen Tagen feinkrystallin; er wurde mit Benzol gewaschen und unter Vermeidung von Feuchtigkeit bei 130° getrocknet. Beim Erhitzen fing die Substanz bei etwa 170° an sich zu zersetzen, schmolz aber erst vollständig bei 218° zusammen.

0,1877 g gaben 0,5071 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1725 g „ 14,9 ccm N bei 24° und 742 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{19}N_3O_3$:		Gefunden:
C	74,1	73,7 %
H	4,5	4,7 „
N	10,0	9,7 „ .

Nitrosamin. Die kalte Lösung der Base in Eisessig wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge gepulverten Natriumnitrits in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach einigem Stehen fielen auf vorsichtigen Zusatz von Wasser gelbe Flocken aus, die nach und nach krystallinisch wurden. Sie wurden in Eisessig kalt gelöst, mit etwas Tierkohle geschüttelt und aus dem Filtrat durch Wasser wieder abgeschieden. So erhielt man ein grünlichgelbes, krystallines Pulver, das die Liebermannsche Reaktion sehr schön gab und sich bei 213—214° zersetzte.

0,1452 g gaben 17,4 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4O_3$:		Gefunden:
N	13,7	13,67 %.

Spaltung des Körpers $C_{24}H_{17}N_3O_2$ mit Jodwasserstoff.

2 g Substanz, 10 ccm HJ (Zeisel) und 1 g roter Phosphor wurden im Einschmelzrohr 4—5 Stunden auf 160—170° erhitzt. Das in der Röhre abgeschiedene farblose Salz in heißem Wasser gelöst und bis zur schwachalkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten, die sich als μ-Phenylnaphtimidazol erwiesen, dessen Hydrat vom Schmp. 122—124° erhalten wurde. (Gefunden beim Trocknen der Substanz im Xylolbade 6,7% H_2O. Ber. für $C_{17}H_{24}N_2.H_2O$: 6,8% H_2O.) Die wasserfreie Substanz schmolz bei 217°. Das alkalische Filtrat (s. o.) ließ auf Zusatz von Essigsäure p-Aminobenzoesäure fallen (Schmp. 187°).

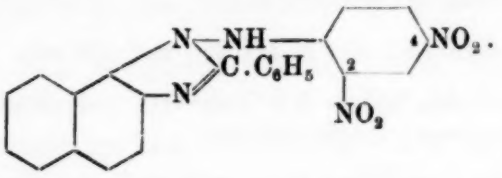
Nitrierung. Die kaltgesättigte Lösung von $C_{24}H_{17}N_3O_2$ in Eisessig wurde mit etwa 5 Mol. roter rauchender Salpetersäure versetzt und 10—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man setzte nun bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf sich ein schwach bräunlich gefärbtes salpetersaures Salz eines Nitrokörpers abschied. Das Nitrat wurde aus Eisessig und etwas Salpetersäure umkrystallisiert und so in weißen kleinen Tafeln gewonnen. Dieses Salz wird durch Wasser oder verdünnten Alkohol leicht dissoziiert, wobei Salpetersäure in Lösung geht. Der freie Nitrokörper krystallisiert aus Benzol–Alkohol in gelben, schmalen Blättchen, die radial gruppiert sind und sich bei etwa 270—272° zersetzen.

0,1132 g gaben 0,2677 g CO_2 und 0,0363 g H_2O.
0,1189 g gaben 16,9 ccm N bei 13° und 739 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{15}N_5O_4$:		Gefunden:
C	64,9	64,5 %
H	3,6	3,6 „
N	16,5	16,5 „ .

Die Substanz ist also unter Eliminierung der Carboxylgruppe entstanden und muß als N-2,4-Dinitroanilido-

μ-phenylnaphtimidazol bezeichnet werden von folgender Formel:



Dies ergibt sich daraus, daß sie einerseits bei der Spaltung mit Jodwasserstoff in μ-Phenylnaphtimidazol und 1,2,4-Triamidobenzol (durch die bekannten Farbreaktionen qualitativ nachgewiesen), sowie andererseits auch durch Nitrieren mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung aus der Goldschmidtschen Base, die dieser aus Benzol-azo-β-naphtylamin und Benzaldehyd erhalten hat, entsteht. Die Darstellung und Isolierung des Dinitrokörpers geschah in derselben Weise wie oben. Was die Trennung der beiden Reduktionsprodukte mit Jodwasserstoff anbelangt, so ist diese leicht zu machen, da das jodwasserstoffsaure Salz des Triaminobenzols in Wasser viel leichter löslich ist als das andere. Auch durch Zinn und Salzsäure läßt sich der Dinitrokörper zum μ-Phenylnaphtimidazol abbauen. In diesem Falle gelingt die Isolierung durch Überführung in das in salzsäurehaltigem Wasser so sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Imidazols.

Der Dinitrokörper löst sich in heißer Soda, Ammoniak und verdünnten Alkalien mit intensiv roter Farbe zu Salzen der chinoiden Pseudoform. Beim Erkalten dieser gefärbten Lösungen scheidet sich der Nitrokörper wieder teilweise als gelber Niederschlag ab.

Verhalten des Azofarbstoffs gegen Acetaldehyd und Furfurol.

Das 4-Carboxybenzol-azo-β-naphtylamin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd in einer Lösung von gleichen Teilen von Alkohol und Benzol am Rückflußkühler gekocht. Das Kondensationsprodukt wird so als feinpulveriger, schwach gefärbter Niederschlag erhalten, der durch Umkrystallisieren aus Benzol–Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle in weißen Blättchen vom Schmp. 287° rein gewonnen wurde. Die Blättchen sind nahezu unlöslich in Wasser und

Äther, schwer in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, sowie in verdünnten Alkalien und Pyridin.

0,1172 g gaben 14,1 ccm N bei 25° und 738 mm.

Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_2$ = N-4-Carboxy-anilido-μ-methylnaphtimidazol:		Gefunden:
N	13,2	13,4 %.

Auch diese Verbindung gibt ein Nitrosamin, sie wird ferner genau wie die vorherige durch Nitrieren in einen Dinitrokörper unter Abspaltung von Kohlensäure verwandelt. Dieser Dinitrokörper bildet ein in feinen weißen Nadeln krystallisierendes Nitrat (aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Salpetersäure). Das Salz wird schon durch Kochen mit verdünntem Alkohol dissoziert, wobei nach dem Erkalten der Dinitrokörper in goldgelben Blättchen vom Schmp. 235° sich abscheidet. Er löst sich bereits in kalter verdünnter Natronlauge unter Rotfärbung auf.

0,1438 g gaben 23 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_5O_4$:		Gefunden:
N	19,3	19,4 %.

Auch in diesem Dinitrokörper sitzen beide Nitrogruppen im Anilidorest des Moleküls, da er bei der Spaltung mit Jodwasserstoff das bekannte μ-Methylnaphtimidazol lieferte.

N-4-Carboxyanilido-μ-furylnaphtimidazol. 5 g Azofarbstoff, 4—5 g Furfurol, in Benzol–Alkohol gelöst und mit etwas Eisessig versetzt, wurden etwa 1 Stunde gekocht. Das neue Produkt war beim Erkalten als schwach rötlich gefärbter Niederschlag abgeschieden und wurde aus Benzol–Alkohol (Tierkohle) in farblosen feinen Prismen vom Schmp. 251° gewonnen.

0,1325 g gaben 0,3466 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.

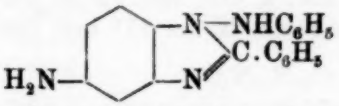
Berechnet für $C_{22}H_{15}N_3O_3$:		Gefunden:
C	71,5	71,3 %.

Die Substanz gibt ein grünlichgelbes, krystallines Nitrosamin.

IV. Einwirkung von Aldehyden auf Chrysoidin.

(Mitbearbeitet von **Friedr. von Mann-Tiechler.**)

Nölting und Wegelin[1]) haben diese Reaktion bereits studiert und nehmen an, daß die dabei erhaltenen farblosen Basen als Triazine im Sinne Goldschmidts aufzufassen seien. Wir konnten nun nachweisen, daß es sich auch hierbei nicht um Triazine, sondern um N-Arylidobenzimidazole vom Typus



N-Anilido-μ-phenylamidobenzimidazol

handelt.

Wenn man nach den Angaben von N. und W. verfährt, d. h. in alkoholisch-salzsaurer Lösung arbeitet, so erhält man die Base $C_{19}H_{16}N_4$, deren Schmelzpunkt wir durch Umkrystallisieren aus Pyridin bei 228° (N. und W. geben 223° an) fanden. Die Base bildete fast weiße, perlmutterschimmernde Blättchen. Es wurde nun die bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß wenn man die Chrysoidinbase mit 2 Mol. Benzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Eisessig kocht, sich eine schwerlösliche Benzalverbindung der Base $C_{19}H_{16}N_4$ bildet, die auffallend beständig ist und erst nach längerem Kochen mit überschüssiger Salz- oder besser verd. Schwefelsäure gespalten wird. Ja es bildet sich diese Schiffsche Base sogar, wenn man reines salzsaures Chrysoidin mit Benzaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung kondensiert, so daß also die Salzsäuremenge des Salzes nicht genügt, um die Benzalverbindung zu ersetzen.

$C_{19}H_{16}N_4$. Diese Verbindung wurde noch etwas ausführlicher untersucht, als von N. und W. Diese Forscher erhielten bei der Einwirkung von Acetanhydrid eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 216°. Man kann aber auch eine Diacetylverbindung gewinnen, wenn man jede Spur von Wasser ausschließt. Zu diesem Zweck wurde die Base etwa $1^1/_2$ Stunden mit überschüssigem Acetanhydrid, das frisch destilliert war, gekocht, dann im Vakuum das meiste Anhydrid

[1]) Ber. **30**, 2595 (1898).

abdestilliert und der dickflüssige bräunlichgefärbte Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach mehreren Tagen hatten sich fast weiße büschelartige Nadeln abgeschieden, die rasch scharf abgesaugt und wieder bis zur vollständigen Trockenheit in den Exsiccator gebracht werden. Durch Umkrystallisieren aus getrocknetem Benzol oder Toluol erhielten wir feine weiße Nadeln oder auch beim langsamen Abscheiden schöne Säulen.

0,1627 g gaben 0,4297 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.
0,1523 g „ 19,2 ccm N bei 17° und 738 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_4O_2$:		Gefunden:
C	71,86	72,05 %
H	5,2	5,25 „
N	14,58	14,4 „ .

Der Körper färbt sich beim Erhitzen von 80° an dunkel und schmilzt bei etwa 105° unter Zersetzung.

Die Base $C_{19}H_{16}N_4$ bildet sowohl mit Pikrinsäure als auch mit Pikrolonsäure in lauwarmem Alkohol schöne Additionsprodukte. Es tritt dann alsbald Lösung der Masse ein und beim Auskrystallisieren erhält man das Pikrat $C_{19}H_{16}N_4 + C_6H_3N_3O_7 = C_{25}H_{19}N_7O_7$ in schönen gelben Säulen vom Zersetzungsp. 204°, das Pikronolat $C_{29}H_{24}N_8O_5$ in hellgelben Nadeln vom Zersetzungsp. 186°.

Die Base $C_{19}H_{16}N_4$ gibt, da sie eine primäre Aminogruppe enthält, mit Aldehyden meist schönkrystallisierende Benzalverbindungen, die relativ ziemlich beständig sind und z. B. durch Kochen mit Eisessig nicht zersetzt werden. Um sie zu spalten muß man stärkere Säurekonzentrationen am besten verdünnte Schwefelsäure verwenden. Derartige Produkte erhielten wir z. B. mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Paraoxybenzaldehyd, Nitrobenzaldehyden. Sie sind in Alkohol schwer löslich und lassen sich auch gut verwenden zur Reindarstellung der Base $C_{19}H_{16}N_4$. Denn man kann sie direkt aus Chrysoidin und 2 Mol. Aldehyde gewinnen, wie schon angegeben.

Zur Herstellung der Benzalverbindung kocht man z. B. 3 g reine Chrysoidinbase (Schmp. 121°) mit 5 g Benzaldehyd und 30 ccm Alkohol zunächst etwa 1 Stunde und läßt nun langsam 6 ccm Eisessig zutropfen. Kurze Zeit darauf beginnt die Abscheidung einer ziegelroten krystallinischen Masse, die

sich beim weiteren Kochen rasch vermehrt, so daß die Masse zu stoßen beginnt. Man läßt nun abkühlen (zuletzt in Eis), filtriert ab und krystallisiert aus Pyridin oder Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle um. Man erhält so hellgelbe Blättchen vom Schmp. 242°, die sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und kaltem Pyridin lösen.

0,1735 g gaben 0,5102 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.
0,1042 g „ 13 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_4$:		Gefunden:
C	80,38	80,22 %
H	5,19	5,34 „
N	14,43	14,25 „ .

Die Benzalverbindung enthält noch eine sekundäre Iminogruppe, sie gibt daher z. B. ein Nitrosamin.

Zur Darstellung dieses löst man die Benzalverbindung in möglichst wenig kaltem Eisessig und versetzt mit der berechneten Menge Natriumnitrit in gepulvertem Zustand. Nach 10 Minuten langem Stehen setzt man etwas Wasser zu bis zur beginnenden Abscheidung, es kommt dann nach und nach ein roter flockiger Niederschlag heraus, den man mit verdünnter Essigsäure wäscht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder wenig Eisessig wurden feine bräunlichrote Blättchen vom Zersetzungsp. 110° gewonnen.

0,1504 g gaben 22,3 ccm N bei 17° und 735 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{19}N_5O$:		Gefunden:
N	16,8	16,83 %.

Die Spaltung der Benzalverbindung in Benzaldehyd und N-Anilido-μ-phenylamidobenzimidazol ($C_{19}H_{16}N_4$) gelingt leicht durch verdünnte Schwefelsäure. Zu diesem Zweck übergießt man die Substanz mit 10 Teilen 10prozent. Schwefelsäure setzt etwas Alkohol zu und erwärmt so lange bis der Benzaldehyd vollkommen abgetrieben ist, gibt zu der dunklen Lösung Tierkohle und filtriert in verdünnte Ammoniaklösung hinein. Es fallen weiße Flocken der Base aus, die man aus Alkohol oder Pyridin des weiteren reinigt. Schmp. 229°.

$C_{19}H_{16}N_4O$ aus Chrysoidin und Salicylaldehyd. Kocht man die Chrysoidinbase mit 2—2½ Mol. Salicylaldehyd in Eisessiglösung, so scheiden sich, teilweise schon in der Hitze,

feine hellgelbe Blättchen ab, die in Alkohol, Benzol, Äther, Wasser schwer löslich sind, leichter in Pyridin und Eisessig. Die Blättchen schmelzen bei 242° und besitzen die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}N_4O_2$.

0,1529 g gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.
0,1632 g „ 18,5 ccm N bei 15° und 737 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_4O_2$:		Gefunden:
C	74,26	74,3 %
H	4,79	5,09 „
N	13,33	13,03 „.

Die Verbindung ist also eine Oxybenzalverbindung des Körpers $C_{19}H_{16}N_4O$, den man daraus durch Abspaltung von 1 Mol. Salicylaldehyd mittels verdünnter Schwefelsäure leicht erhält und aus Alkohol in weißen feinen Nädelchen vom Schmp. 177° rein gewinnt. Die Oxybenzalverbindung gibt auch ein Nitrosamin, wenn man sie, wie die Benzalverbindung, in Eisessig mit 1 Mol. Natriumnitrit behandelt. Das Nitrosamin bildet, aus Alkohol oder wenig Eisessig umkrystallisiert, feine schwach bräunlichgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 125° und zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0,1513 g gaben 21,1 ccm N bei 21° und 738 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{19}N_5O_3$:		Gefunden:
N	15,6	15,7 %.

Ganz analoge Verhältnisse treten auch bei der Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd ein, wie dies in der Dissertation von Friedr. von Mann-Tiechler (Erlangen 1922) ausführlich beschrieben ist.

$C_{19}H_{15}N_3$ (N-Anilido-μ-phenylbenzimidazol).

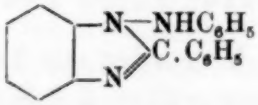
Die Entamidierung der Base $C_{19}H_{16}N_4$ wurde in folgender Weise bewerkstelligt. 3 g der Base wurden mit 150 ccm absoluten Alkohol und 2 g konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung gelinde erwärmt, dann auf 20—25° abgekühlt und zu der stark rötlich gefärbten Lösung 0,53 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung allmählich zugesetzt. Durch Rühren oder Schütteln findet rasche Reaktion statt, die sich durch Aufhellen kundmacht. Nach kurzer Zeit scheidet sich die relativ recht beständige schwefelsaure Diazoniumverbindung

als ein dicker rötlicher Krystallbrei aus.[1]) Diesen erwärmte man zunächst vorsichtig mit 95 % Alkohol bis zur Stickstoffentwicklung, später wurde gekocht bis $^2/_3$ des Alkohols abdestilliert waren. Schon hierbei schieden sich fast farblose krystalline Massen an den Wänden des Gefäßes ab. Man setzte nun zur abgekühlten Lösung Wasser und Ammoniak hinzu, worauf die Verbindung noch etwas rot gefärbt, abfiltriert und gut gewaschen wurde. Es wurde nun aus 70 prozent. Alkohol umkrystallisiert und so in schneeweißen Prismen vom Schmp. 211° gewonnen. Am Licht färbt er sich etwas bräunlich. Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Pyridin, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser, er ist nur schwach basisch und fällt daher aus der Lösung in starker Essigsäure beim Verdünnen mit Wasser teilweise wieder aus.

0,1501 g gaben 0,4386 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.
0,1530 g „ 19,9 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$:		Gefunden:
C	79,9	79,7 %
H	5,3	5,46 „
N	14,7	14,8 „ .

Seinem Verhalten nach kommt der Substanz die Formel



zu und muß als N-Anilido-μ-phenylbenzimidazol bezeichnet werden.

Pikrat. In konzentrierter alkoholischer Lösung der Komponenten dargestellt, bildet diese Verbindung hellgelbe sechsseitige Prismen vom Zersetzungsp. 199°; sie ist in Äther und in Wasser unlöslich, dagegen löst sie sich beträchtlich in Alkohol.

0,1575 g gaben 22,9 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{18}N_6O_7$:		Gefunden:
N	16,3	16,4 % .

[1]) Die Diazotierung in Schwefelsäure ist der in Salzsäure (vgl. Nölting und Wegelin) deshalb vorzuziehen, weil sich in letzterem Falle keine reine Diazoniumverbindung bildet, sondern ein Gemisch mit Nitrosamin.

Pikronolat. Dieser Körper in konzentrierter alkoholischer Lösung der Base und der Pikrolonsäure dargestellt bildet blaßgrüne lange Prismen, die in Äther und in Wasser unlöslich sind und sich bei etwa 220° zersetzen.

0,1493 g gaben 23,9 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{23}N_7O_5$:		Gefunden:
N	17,85	18,08 %.

Nitrosamin. 2 g der Base $C_{19}H_{15}N_3$ wurden in Eisessig klar gelöst, dann zur gekühlten Lösung 0,5 g gepulvertes Natriumnitrit langsam unter Schütteln zugesetzt, 10 Minuten stehen lassen und vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich ein schöngelber krystallinischer Niederschlag absetzte, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol lange blaßgrüne Spieße vom Zersetzungsp. 137° bildete. Die Substanz gibt die Liebermannsche Reaktion.

0,1613 g gaben 25,8 ccm N bei 23° und 738 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_4O$:		Gefunden:
N	17,8	17,9 %.

Überführung des Anilido-μ-phenylbenzimidazols in μ-Phenylbenzimidazol durch Jodwasserstoffsäure.

2 g der Base $C_{19}H_{13}N_3$ wurden mit 9 ccm HJ (spez. Gew. 1,7) und 1 g rotem Phosphor während 6 Stunden auf 170—180° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten waren im Rohr in fast quantitativer Menge hellgelbe Nadeln des jodwasserstoffsauren Salzes der Base $C_{13}H_{10}N_2$ abgeschieden, während jodwasserstoffsaures Anilin meist in der Mutterlauge sich befand. Der abgeschiedene Niederschlag wurde mehrere Male aus heißem Wasser krystallisiert, wodurch man schöne blaßgelbe Nadeln oder Spieße gewann, die beim Erhitzen sich von 225° an langsam zersetzen und bei etwa 248° vollständig zersetzt sind.

μ-Phenylbenzimidazol, $C_{13}H_{10}N_2$.

Das in warmem Wasser gelöste jodwasserstoffsaure Salz wurde unter Umrühren langsam in Ammoniak eingetragen, wobei sich zunächst ein weißer flockiger Niederschlag abschied, der aber bald krystallin wurde. Die Base wurde aus heißem

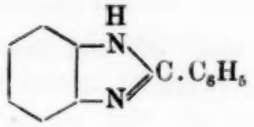
Wasser oder aus verdünntem Alkohol in großen glänzenden farblosen Tafeln vom Schmp. 286° gewonnen.

0,1502 g gaben 19,6 ccm N bei 23° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	14,4	14,6 % .

Die Substanz identisch mit dem bekannten μ-Phenylbenzimidazol.

Durch diese Versuche ist demnach das Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf Chrysoidin bis zum μ-Phenylbenzimidazol

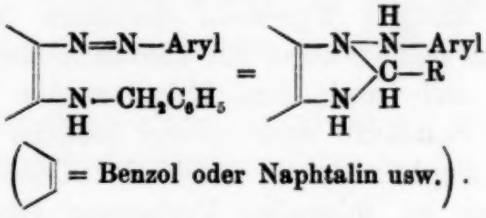


abgebaut.

V. Über die Einwirkung von Benzylchlorid auf Orthoaminoazo-β-naphtylamin.

(Mitbearbeitet von **Friedr. Elflein** und **Kurt Müller**.)

Nachdem festgestellt ist, daß die bei der Einwirkung von Aldehyden auf o-Aminoazofarbstoffe entstehenden meist farblosen Basen als N-Arylidobenz- bzw. -Naphtimidazole zu betrachten sind, war es von Interesse zu untersuchen, was bei der Einwirkung von Benzylchlorid und ähnlich wirkenden Benzylverbindungen auf derartige o-Aminoazofarbstoffe entsteht. Man hätte hier bei einem ähnlichen Verlauf der Reaktion die Bildung von Dihydro-N-arylbenz- bzw. -naphtimidazolen erwarten können, wie dies folgende Formeln erläutern sollen:

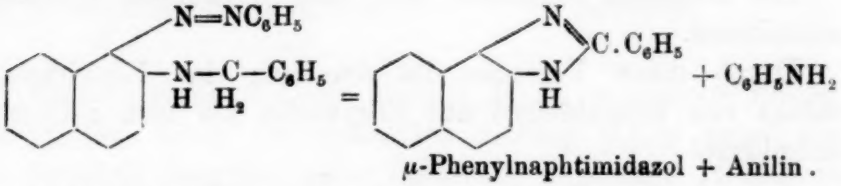


(= Benzol oder Naphtalin usw.).

Es soll nun gleich bemerkt werden (vgl. Einleitung), daß derartige Dihydroverbindungen von uns nicht gefaßt werden konnten, sondern nur deren Umwandlungsprodukte. Unsere Versuche beziehen sich allerdings bisher nur auf die Azofarbstoffe aus β-Naphtylamin, sollen aber noch auf o-Aminoazo-

toluol usw. ausgedehnt werden. Die Dihydroprodukte sind offenbar, falls sie sich überhaupt bilden, so unbeständig, daß sie in die beständigen Imidazole unter Abspaltung von primären Basen zerfallen.

Der Prozeß verläuft also z. B. beim Benzol-azo-β-naphtylamin in folgender Weise



μ-Phenylnaphtimidazol + Anilin.

Nebenbei bilden sich oft beträchtliche Mengen von vorläufig undefinierbarem Harz.

Benzol-azo-β-naphtylamin und Benzylchlorid.

Da der Azofarbstoff bekanntlich gegen stärkere Säurekonzentrationen unbeständig[1]) ist und β-Naphtylamin abspaltet, so darf die Kondensation mit Benzylchlorid nicht bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt werden.

Molare Mengen von Benzol-azo-β-naphtylamin, Benzylchlorid und Natriumacetat wurden in konzentrierter Lösung von Eisessig etwa 1 Stunde gekocht. Nach dieser Zeit war die anfangs rote Lösung gelbbraun geworden. Man verdünnte nun mit Wasser, wobei sich eine milchige Trübung abschied, setzte Salzsäure zu und kochte die Essigsäure fort. Der harzige Rückstand wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging Anilin über. Die zurückbleibende schmutzigharzige Masse wurde nun wiederholt mit größeren Mengen 3prozent. Salzsäure im Dampfstrom ausgekocht, das gelbe Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf sich nach dem Erkalten das bekanntlich in konzentrierter Salzsäure sehr schwer lösliche salzsaure Salz vom μ-Phenylnaphtimidazol abschied. Die Ausbeute war gering. Besser ist folgendes Verfahren: Gleiche Moleküle Farbstoff und Benzylchlorid werden ohne Lösungsmittel im Ölbade vorsichtig erhitzt, bei etwa 120° tritt Reaktion ein, die bei höherem Erhitzen schon bei 125—130° sehr stürmisch

[1]) Vgl. Beilstein.

verläuft. Man hält also die Ölbadtemperatur möglichst auf 120° etwa 1 Stunde. In dem oberen Teil des Gefäßes sublimieren farblose flache Nadeln, die, mechanisch herausgenommen, sich als salzsaures Anilin erwiesen. Die erkaltete stark gefärbte Schmelze wurde nun längere Zeit (etwa 1 Stunde) mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure gekocht und dann in Wasser gegossen. Es entstand dabei eine nahezu klare Lösung, die beim Erkalten sehr reichliche Mengen des salzsauren μ-Phenylnaphtimidazols in feinkrystalliner Form abschied. Aus 5 g des Azofarbstoffs wurden so 2—3 g des Salzes erhalten, während salzsaures Anilin in Lösung blieb. Versuche mit analogen Farbstoffen wie p-Toluol-azo-β-naphtylamin, ortho- und meta-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin sowie p-Anisol-azo-β-naphtylamin führten beim Erhitzen mit Benzylchlorid zum selben Resultat, jedoch tritt hierbei die Reaktion meist erst bei etwas höherer Temperatur 130—150° ein. Die Isolierung geschah in derselben Weise wie beim Benzol-azo-β-naphtylamin. Beim p-Toluol-azo-β-naphtylamin wird neben dem μ-Phenylnaphtimidazol p-Toluidin, bei den Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin Ortho- und Metanitranilin usw. abgeschieden und in bekannter Weise identifiziert. Die Ausbeuten an der Imidazolbase sind überall etwa dieselben.

Diese Base wurde aus dem auf verschiedenen Wegen gewonnenen gereinigtem salzsauren Salz durch Lösen in Alkohol, Versetzen mit Ammoniak und Umkrystallisieren des Niederschlags aus verdünntem Alkohol gewonnen. Die hierbei auskrystallisierten Nadeln schmelzen bei 120—122° (dem Schmelzpunkt des Hydrats des μ-Phenylnaphtimidazols) erhitzt man nun im offenen Röhrchen weiter, so entweicht das Hydratwasser, die Substanz wird wieder fest und schmilzt dann bei 217—218°.

Die Identität des μ-Phenylnaphtimidazol wurde außerdem durch die Analyse kontrolliert.

Verhalten der aus Diazoniumsalzen und Benzyl-β-naphtylamin erhaltenen Farbstoffe gegen Salzsäure.

Da die Ausbeuten an μ-Phenylnaphtimidazol bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Azofarbstoffe des β-Naphtylamins nicht besonders günstig ausfielen, was dem Umstand

zuzuschreiben ist, daß das Benzylchlorid nicht bloß einmal in die Aminogruppe der Azofarbstoffe eintritt, sondern auch mehrere Male, so wurde nun der umgekehrte Weg eingeschlagen. Wir führten die Benzylgruppe zunächst in das β-Naphtylamin ein, d. h. wir gingen vom reinen bekannten β-Monobenzylnaphtylamin aus und kuppelten dieses mit den entsprechenden Diazoniumsalzen. Das Ausgangsmaterial Monobenzyl-β-naphtylamin gewannen wir teils durch Reduktion von Benzal-β-naphtylamin mit Natrium in absolutem Alkohol, teils wurde ein technisches Produkt verwandt. Die Kuppelung mit Diazoniumchloriden wurde in bekannter Weise vollzogen, indem die Diazoniumlösung in die warme Auflösung von Benzyl-β-naphtylamin in lauwarmem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat eingetragen wurde.

Das Benzol-azo-β-benzylnaphtylamin bildet aus Alkohol schöne leuchtendrote Nadeln vom Schmp. 136—138°.

0,211 g gaben 22,9 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3$:		Gefunden:
N	12,46	12,4 %.

Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett.

4 g des Azofarbstoffs wurden mit 100 ccm 90 prozent. Alkohol zur Lösung gebracht und 3 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Kochen war die anfangs schönrote Lösung nur noch schwachrötlich. Beim Erkalten schied sich ein bräunlich gefärbter Niederschlag eines salzsauren Salzes ab. Das Filtrat hiervon wurde zur Verjagung des Alkohols eingedampft, wobei sich noch etwas desselben Salzes auf Zusatz von Wasser abschied (zusammen 2,5 g). Beim weiteren Eindampfen des Filtrats schied sich auf Zusatz von Ammoniak eine harzige Masse ab, aus der Wasserdampf Anilin abtrieb, während ein unerquickliches Harz zurückblieb.

Das salzsaure Salz wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle gereinigt und so in nadelförmigen Krystallen gewonnen, die das charakteristische Verhalten des salzsauren μ-Phenylnaphtimidazols zeigten, nämlich in heißem Wasser ziemlich leicht sich zu lösen und

aus dieser Lösung mit Salzsäure sich wieder abzuscheiden. Die freie Base, aus dem Salz mit verdünntem Ammoniak aus alkoholischer Lösung abgeschieden, schmolz wasserhaltig bei 121°, wasserfrei bei 217—218°. Aus Benzol umkrystallisiert, erhält man sie sehr schön in sternförmig gruppierten Nadeln von reinweißer Farbe und dem Schmp. 218°.

0,0883 g gaben 9,2 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	11,5	11,9 % .

Wenn nun auch nach diesem Verfahren aus 4 g Azofarbstoff nur 2 g Phenylnaphtimidazol (66 % der Theorie) gewonnen wurden, so ist diese Synthese jedoch durch leichtere Durchführung des Prozesses der ersteren (Einwirkung von Benzylchlorid auf o-Aminoazofarbstoffe) vorzuziehen.

Es wurden dann noch Versuche angestellt, ob sich homologe Farbstoffe, wie p-Toluol-azo-benzyl-β-naphtalin, Nitrobenzol-azo-benzyl-β-naphtylamin — alles prächtige schön krystallisierende Farbstoffe — gegen Salzsäure verhalten. Es zeigte sich überall der gleiche Reaktionsverlauf und die Ausbeuten waren ungefähr dieselben.

Zur Kenntnis der Acetonbildung aus Acetaten.

Von

Erik Hägglund.

Nach Versuchen von **E. O. Hedman.**

[Aus dem Institut für Holzchemie der Akademie zu Åbo (Finnland).]

(Eingegangen am 22. September 1923.)

Für die technische Herstellung von Aceton haben bis jetzt nur die Methoden Bedeutung gewonnen, welche von Essigsäure oder Acetaten als Ausgangsmaterial ausgehen. Als Acetat kommt ausschließlich das Calciumsalz in Frage, vornehmlich weil die Abstumpfung der Säure mit Kalk am billigsten ist. Für die Zersetzung des Graukalks zu Aceton besteht eine bewährte Technik. Darauf soll hier nicht eingegangen werden. — Da aber in der letzten Zeit auch das Natriumacetat als Rohmaterial für Acetonfabrikation Bedeutung gewonnen hat, und zwar bei der Regeneration des Alkalis der Ablaugen der Natronzellstoffabrikation[1]), erschien es erwünscht, die Acetonbildung aus diesem Salz zu studieren. Die Durchsicht der wissenschaftlichen und technischen Literatur ergab, daß die Acetonbildung aus anderen Acetaten als das Ca-Acetat nicht näher untersucht worden ist. Dagegen ist vielfach versucht worden, durch Zusätze zum Acetat (Ca-Acetat) die Acetonausbeute zu erhöhen. Bauschlicher[2]) will die Ausbeute bei der Trockendestillation von Acetat durch Zusatz von Hydraten der Erdalkalimetalle erhöhen und gleichzeitig die öligen Neben-

[1]) Rinmann, D.R.P. 244816 (1912); 270929 (1914); 344706 (1918); 313607 (1919); 310607 (1919); Schacht, D.R.P. 299584 (1917); 301684 (1919); 303053 (1918); White, U.S.A.P. 1374889; Paper 19, 56 (1917); Drewsen, U.S.A.P. 1298479; 1298480; Bergius u. Hägglund, D.R.P. 311933 (1919).

[2]) D.R.P. 81914 (1895).

produkte verringern. Société Pagès Camus et Cie.[1]) stellt das Aceton her durch Leitung von Essigsäuredämpfen über Acetate oder Basen von Erdalkalimetallen. Hawliezek[2]) stellt Aceton direkt aus Holz her durch Trockendestillation von in Kalkschlamm getränktem Holz. Es ist aber auch behauptet worden, daß ein Zusatz von Kalk die Acetonausbeute verringert.[3])

In der vorliegenden Untersuchung wurde festgestellt, daß Na-Acetat eine geringere Ausbeute an Rohaceton gibt als Ca-Acetat. Die Ausbeute konnte aber wesentlich erhöht werden, wenn CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, Ca-Acetat oder Na_2CO_3 zugesetzt wurden. Dagegen wirkte ein Zusatz von NaOH stark herabsetzend auf die Ausbeute in Übereinstimmung mit der Feststellung von Schorlemmer[4]), daß dabei Methan entsteht.

Es wurde auch festgestellt, daß die Destillation mit überhitztem Wasserdampf immer bessere Resultate ergab als mit indifferenten Gasen, wie Kohlensäure oder Stickstoff.

Experimentelles.

Die Destillationsversuche wurden in einem Eisenrohr von 80 cm Länge und 2,5 cm innerem Durchmesser ausgeführt. Das Rohr wurde in einem elektrischen Ofen mit Temperaturregulator erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer im Rohr selbst gemessen. Die Kühlung der Destillationsprodukte geschah zuerst mit einem Liebig-Kühler und darauf mit einem Kugelkühler. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf war der Überhitzer direkt an das Eisenrohr angeschraubt. Die zu destillierende Substanz wurde in einem Silberschiff von 20 cm Länge in das Eisenrohr eingeführt.

Das Acetat wurde wasserfrei in Mengen von 5—12 g eingewogen und mit bestimmten Quantitäten von Zusätzen sorg-

---

[1]) Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. 9, S. 56.

[2]) A. a. O. Bd. 6, S. 21.

[3]) Becker, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Friedländer) Bd. 8, S. 33.

[4]) Chem. News 29, 7 (1874).

fältig im Schiff gemischt. Der Ofen und Überhitzer wurde bis über 100° erhitzt, bevor Wasserdampf durchgeleitet wurde. Die Temperatur wurde dann gesteigert, so daß innerhalb etwa einer halben Stunde 400° erreicht wurden. Diese Temperatur wurde dann bis zum Ende des Versuches konstant gehalten. Das Destillat wurde entweder in Fraktionen nach der Zeit oder in einer einzigen Fraktion, wobei die Gasmengen bestimmt wurden, aufgenommen. Das Destillat war farblos und hatte einen schwachen Geruch nach Acetylen. Die Bestimmung des Rohacetons geschah jodometrisch und zuweilen auch zur Kontrolle nach der Bisulfitmethode. — In jenem Falle wurde eine bestimmte Menge von einer wäßrigen Rohacetonlösung — z. B. 10 ccm einer Lösung, enthaltend 4 g Rohaceton im Liter — mit 25 ccm n-NaOH und darauf unter Umschütteln mit einem Überschuß von n/10-Jodlösung — z. B. 50 ccm — versetzt. Die Lösung wird während etwa 20 Minuten häufig umgeschüttelt. Nach Zusatz eines Überschusses von n-H_2SO_4 wird das Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. Aus dem Jodverbrauch wird der Gehalt an Rohaceton auf reines Aceton berechnet.

6 J entsprechen 1 CH_3COCH_3. — Bei der Bestimmung nach der Bisulfitmethode wurde eine Acetonlösung mit einem Überschuß von n/10-Bisulfitlösung versetzt. Nach 30 Stunden wurde die unverbrauchte Menge Bisulfit mit n/10-Jod titriert. Die Übereinstimmung der Resultate der beiden Methoden war befriedigend.

Versuchsreihe I.

Destillation von Natriumacetat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Aceton in % der Acetatmenge gefunden	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	10,1500	24,1	35,4	3,5	2,5
2	9,6380	25,6	„	4,8	4,25
3	12,3300	26,8	„	4,6	4,0
4	8,1034	27,8	„	4,5	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
1	A	0,8	120–380	750	23,9	0,3	
	B	0,5	380–400	250	508,0	5,0	24,1
	C	1	400	500	1024,0	10,1	
	D	1	400	500	890,0	8,7	
3	A	1	380–400	500	1109,2	9,0	
	B	1	400	500	1128,0	9,2	26,8
	C	1	400	500	807,2	6,5	
	D	1	400	500	262,0	2,1	
4	A	2	400	1000	1546,0	19,1	
	B	1	400	500	613,8	7,5	27,8
	C	1	400	850	94,5	1,2	

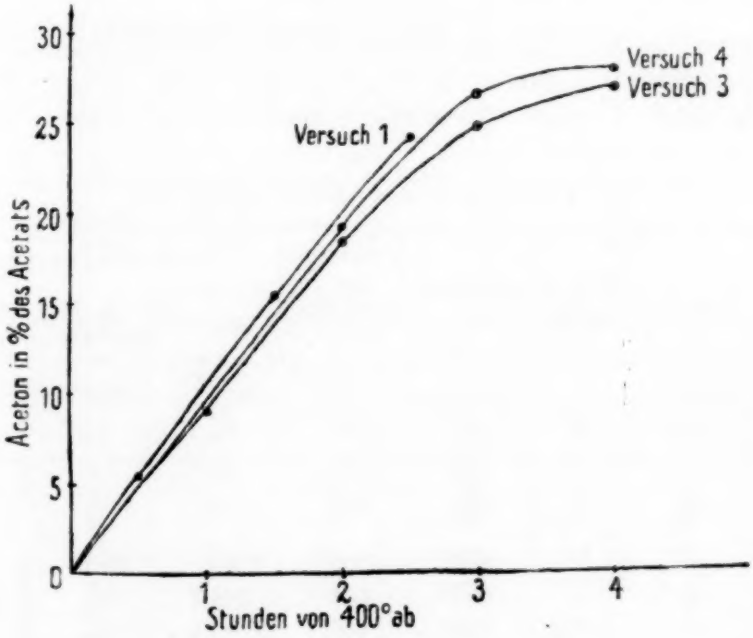


Fig. 1.

Versuchsreihe II.

Destillation von Natriumacetat mit Kohlendioxyd.

Ausbeute und Destillationsgeschwindigkeit.

Bei dem Versuch wurden 0,0885 g Na-Acetat destilliert. Gesamtzeit der Destillation 4,8, von 400° 4,3 Stunden.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
1	A	2	400	500	1916	23,6	23,9
	B	1,5	400	500	21	0,3	
	C	0,8	400	—	—	—	

Versuchsreihe III.

Destillation etwa gleicher Mengen Natriumacetat und Natriumcarbonat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Natriumcarbonat g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	5,995	6,000	30,17	35,4	4,7	4,0
2	8,205	8,200	30,16	35,4	5,2	4,7

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	750	1671	27,8	30,2
	B	1	400	500	91,3	1,5	
	C	1	400	500	28,4	9,5	
	D	1	400	500	24,0	0,4	
2	A	1	400	1000	2165	26,4	30,2
	B	1	400	500	164,2	2,0	
	C	1,25	400	500	87,0	1,1	
	D	1,4	400	500	58	0,7	

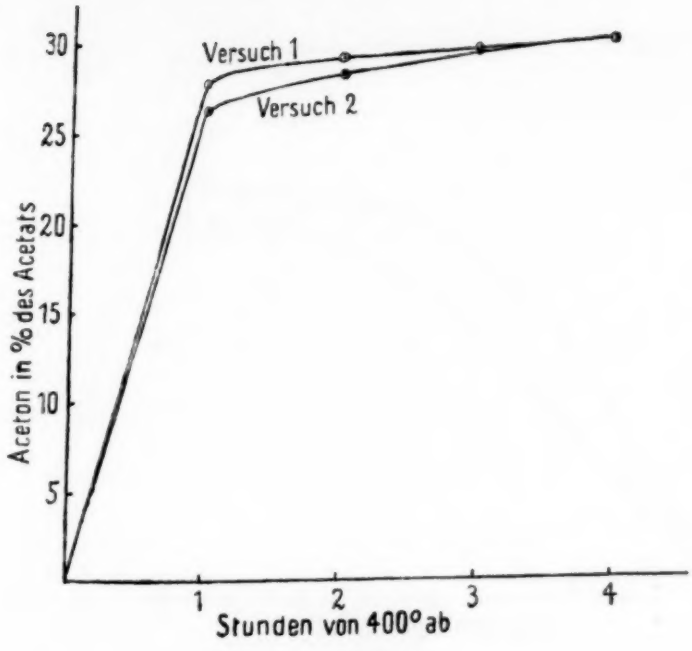


Fig. 2.

Versuchsreihe IV.

Destillation etwa gleicher Mengen von Natriumacetat und Natriumcarbonat mit Kohlendioxyd.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Natriumcarbonat g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	5,8620	5,860	20,9	35,4	3,6	3,0
2	7,8025	7,800	19,2	35,4	4,75	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	750	754	12,9	
	B	1	400	500	377	6,4	21,0
	C	1	400	500	96	1,7	
2	A	1	400	1000	631	8,1	
	B	1	400	500	583	7,5	19,2
	C	2	400	750	283	3,6	

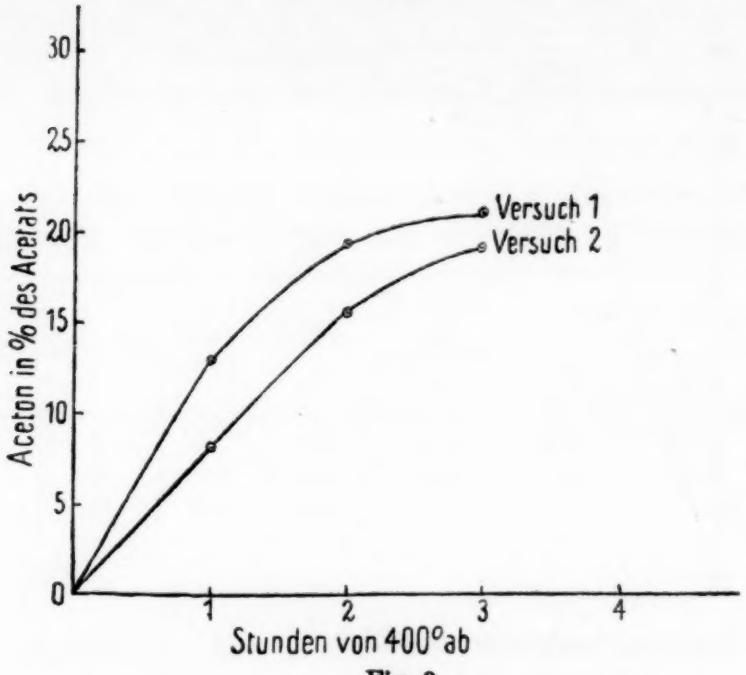


Fig. 8.

Versuchsreihe V.

Destillation von Natriumacetat und Calciumoxyd mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Calciumoxyd g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	11,2960	2,00	27,5	35,4	4,6	4,0
2	8,5895	3,68	31,2	35,4	4,5	4,0
3	9,2630	3,97	31,7	35,4	4,5	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	1000	2919,2	25,8	27,5
	B	1	400	500	118,0	1,0	
	C	1	400	500	53,1	0,5	
	D	1	400	250	19,3	0,2	
2	A	1	400	1000	2571,0	29,8	31,2
	B	1	400	500	67,5	0,8	
	C	1	400	500	38,6	0,5	
	D	1	400	250	14,5	0,1	

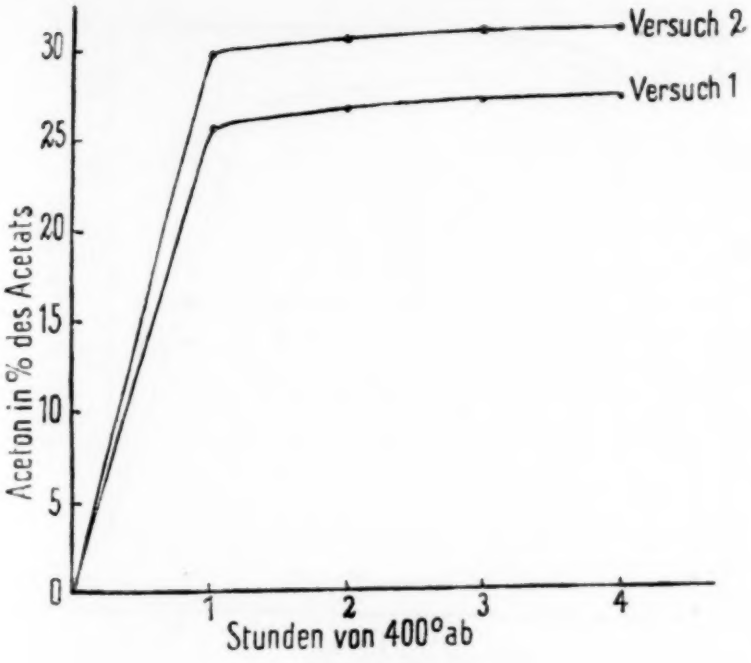


Fig. 4.

Versuchsreihe VI.

Destillation von Natriumacetat mit einem Äquivalent Calciumhydroxyd mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Calciumhydroxyd g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	8,7565	3,94	32,1	35,4	4,6	4,0
2	8,1100	3,65	31,3	35,4	4,4	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	1000	2716,0	31,0	32,1
	B	1	400	500	96,6	1,1	
	C	2	400	—	—	0,0	

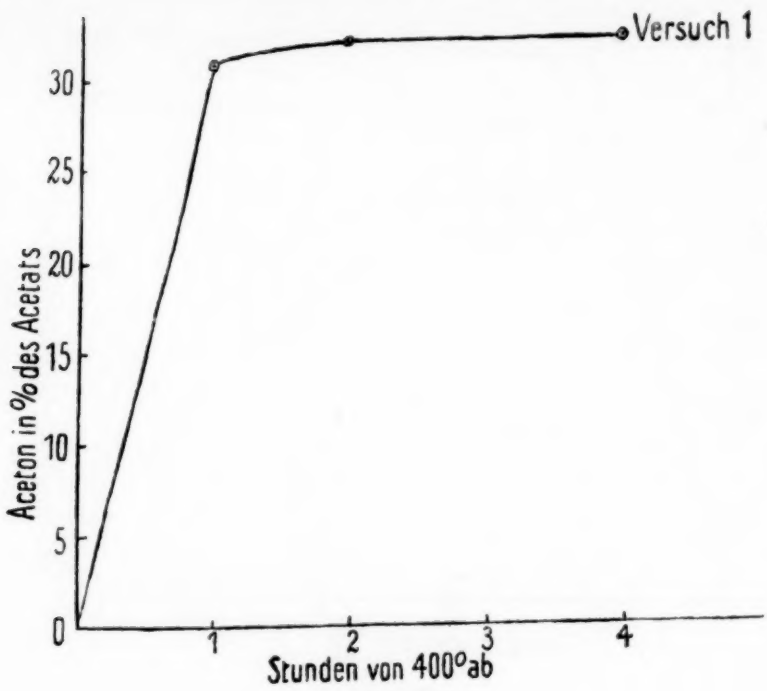


Fig. 5.

Versuchsreihe VII.

Destillation von Natriumacetat mit einem Äquivalent Calciumhydroxyd in Stickstoffstrom.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Calciumhydroxyd g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	8,3115	3,74	23,8	35,4	3,7	3,0
2	8,4220	3,74	25,2	35,4	3,8	3,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	0,5	1000	1788,0	21,5	
	B	1,5	500	155,6	1,9	23,8
	C	1	500	36,2	0,5	
2	A	1	1000	1951,0	23,2	
	B	1	500	145,0	1,7	25,2
	C	1	250	28,6	0,3	

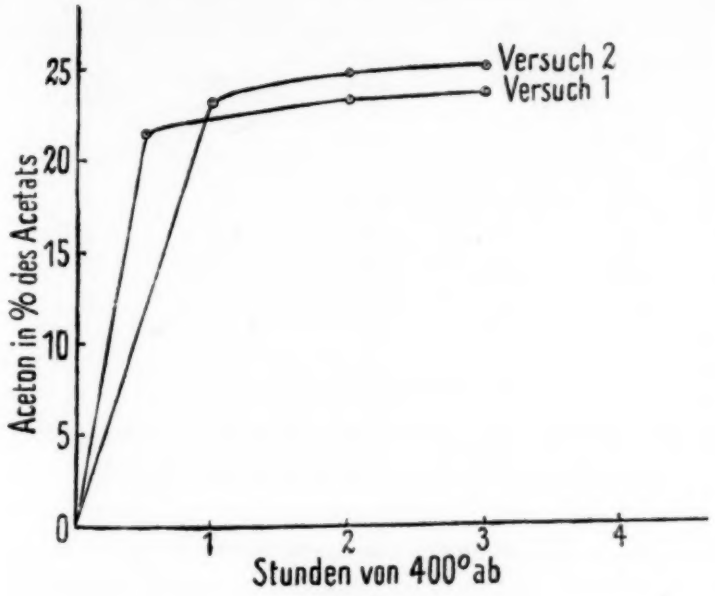


Fig. 6.

Versuchsreihe VIII.

Destillation von Natriumacetat mit einem Äquivalent Calciumcarbonat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Calciumcarbonat g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	8,3290	5,07	30,4	34,5	2,8	2,5
2	8,5018	5,19	32,2	34,5	2,5	2,1

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	1000	2530,0	30,4	30,4
	B	1	1000	0,0	0,0	

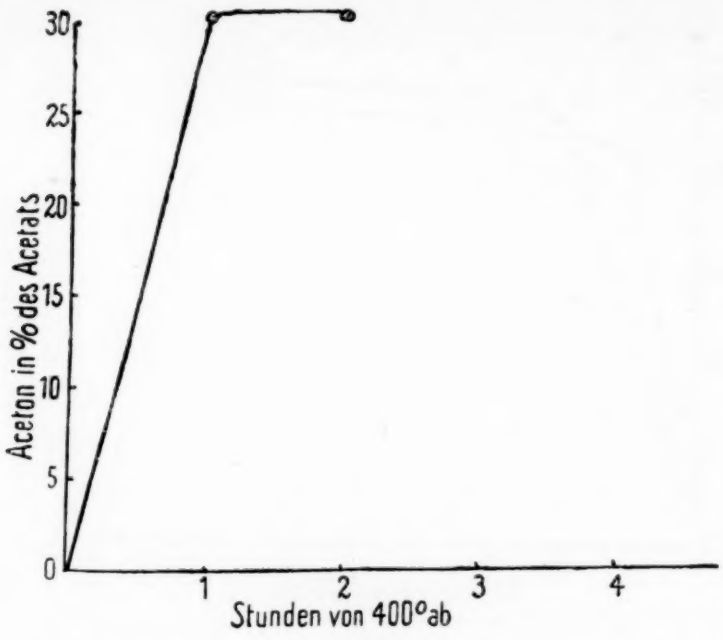


Fig. 7.

Versuchsreihe IX.

Destillation von Calciumacetat mit Wasserdampf.

Ausbeute und Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Calciumacetat g	Fraktion	Zeit in Stdn.	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	10,1715	A	1	30,5	36,7	2,4	2
		B	1	0,0	36,7		
2	9,0890	—	3,3	30,7	36,7	3,6	3,3

Versuchsreihe X.

Destillation von Natriumacetat mit der äquivalenten Menge Calciumacetat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Calciumacetat g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
1	5,4950	5,3000	31,2	36,02	3,5	3,0
2	5,8780	5,6600	30,8	36,02	3,7	3,3

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
1	A	1	1000	3365	31,2	31,2
	B	1	500	0	0	
2	A	1	1000	3560	30,8	30,8
	B	1	500	0	0	

Versuchsreihe XI.

Destillation von Natriumacetat mit der halben äquivalenten Menge Calciumacetat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Calciumacetat g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	Aceton in % der Acetatmenge theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	Destillationszeit Stunden von 400° ab
1	7,5675	3,6800	31,2	35,8	4,0	3,7
2	7,4570	3,6000	32,0	35,8	3,8	3,5

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
1	A	2	1000	3500	31,2	31,2
	B	1,7	—	0	0	

Versuchsreihe XII.

Destillation von Natriumacetat mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Versuch Nr.	Natriumacetat g	Natriumhydroxyd g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	Aceton in % der Acetatmenge theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	Destillationszeit Stunden von 400° ab
1	6,0610	2,96	3,88	35,4	5,3	5,0
2	6,9955	3,41	4,56	35,4	4,2	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
1	A	1	1000	100,0	1,7	3,9
	B	1	500	94,0	1,4	
	C	3	2000	47,9	0,8	
2	A	2	750	216,5	3,1	4,6
	B	2	1000	102,0	1,5	

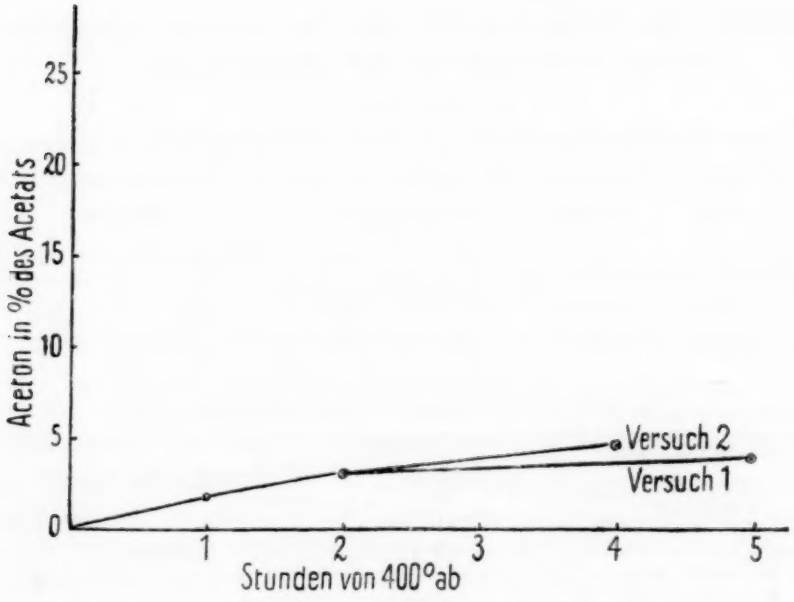


Fig. 8.

Versuchsreihe XIII.

Destillation von Natriumacetat mit äquivalenten Mengen von Natriumcarbonat und Calciumcarbonat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Natriumacetat g	Natriumcarbonat g	Calciumcarbonat g	Aceton in % der Acetatmenge gef.	theoret.	Destillationszeit Stunden Gesamtzeit	von 400° ab
4,703	3,04	2,90	32,2	35,4	2,4	2,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge mg	Acetonmenge in % des Acetats	Summe %
A	1	1000	1515,0	32,2	32,2
B	1	750	0,0	0,0	

Untersuchung der Gase.

Volumenprozent.

Versuchsreihe	CO_2	CO	CH_4	H_2	C_mH_n	Unbestimmt
I	33	47	—	—	—	20
VI	21	47	—	—	4	18
IX	50	17	—	—	—	33

Versuchsergebnisse.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen zunächst, daß bei der Trockendestillation von Natriumacetat allein auch unter günstigsten Verhältnissen wesentlich weniger Rohaceton gebildet wird als aus Calciumacetat. Das ist ja verständlich, wenn man bedenkt, daß für die Acetonbildung aus Natriumacetat zwei Moleküle zunächst zusammentreten müssen. Setzt man aber dem Natriumacetat gewisse andere Verbindungen zu, wie z. B. Calciumsalze oder Salze zweiwertiger Anionen wie z. B. Soda, so steigt die Acetonausbeute ganz bedeutend. Das gilt aber, wie die Versuche zeigen, nur bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf, aber nicht mit indifferenten Gasen, wie z. B. Stickstoff.

Merkwürdigerweise wird die Acetonausbeute aus Natriumacetat bei Zusatz von CaO oder $Ca(OH)_2$ nicht herabgesetzt, sondern erhöht. Man könnte vielleicht annehmen, daß folgende Reaktionen sich abspielen würden:

$$2\,CH_3.CO_2Na \longrightarrow Na_2CO_3 + CH_3.CO.CH_3,$$
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,NaOH + CaCO_3,$$
$$2\,NaOH + 2\,CH_3.CO_2Na \longrightarrow 2\,Na_2CO_3 + 2\,CH_4.$$

Setzt man NaOH direkt zu, so entsteht bekanntlich, und wie Versuchsreihe XII zeigt, wenig Aceton, aber in der Hauptsache Methan. Kalk übt unter denselben Bedingungen eine solche Wirkung nicht aus. Offenbar setzt er sich mit der gebildeten Soda nicht um.

Was die Destillationsgeschwindigkeit betrifft, so ergibt sich, daß Zusätze von Na_2CO_3, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ und Calciumacetat die Reaktion stark beschleunigt, so daß sie in vielen Fällen bereits nach einer Stunde bei 400° praktisch abgeschlossen ist, während ohne Zusatz die Acetonbildung nach 3—4 Stunden bei derselben Temperatur immer noch deutlich ist. Das gilt bei Verwendung von überhitztem Wasserdampf bei der Destillation. Auch bei der Destillation mit indifferenten Gasen bemerkt man durch Zusätze eine gewisse Beschleunigung der Reaktion. Jedoch ist die Geschwindigkeit derselben geringer als bei Wasserdampfdestillation.

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

Uber die Enolisierung des Camphers.[1])

Von

Maria Bredt-Savelsberg.

(Eingegangen am 1. Oktober 1923.)

Nachdem Claisen[2]) im Campher durch die Darstellung der Isonitrosoverbindung die Gruppierung $-CH_2-\underset{|}{CO}$ nachgewiesen hat, bespricht er die Möglichkeit, daß ein solches Keton auch in einer zweiten tautomeren Form, nämlich in der Enolform mit diesem Atomkomplex $-CH=\underset{|}{C}(OH)$, auftreten könne. Forster[3]) hat aus Bromnitrocamphan eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ gewonnen, die ungesättigt ist und, wie die Ätherifizierung zeigt, eine Hydroxylgruppe besitzt. Diese Verbindung nennt Forster „Hydroxycamphen“ und erblickt in ihr die Enolform des Camphers $C_8H_{14}\begin{cases}CH\\ \|\\ C(OH)\end{cases}$. Aschan[4]) schließt sich dieser Anschauung an und bezeichnet den Körper als „Oxy-2-bornylen“. Spätere Untersuchungen, vor allem die Umwandlung des Hydroxycamphens in „β-Bromcampher“ unter dem Einfluß von Brom, haben jedoch Forster dazu geführt, zwei tricyclische Formeln für die Verbindung $C_{10}H_{16}O$ zu diskutieren[5]), da Enolcampher ohne tiefgreifende Änderung ein solches Produkt nicht ergeben kann. Diese Forstersche

[1]) Die Arbeit ist mit Mitteln der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt worden, für deren Zuwendung auch an dieser Stelle bestens gedankt wird.

[2]) Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 1890, S. 456; vgl. auch Aschan, Stereochemische Studien 1895.

[3]) Journ. Chem. Soc. **79**, 644 (1901).

[4]) Alicyclische Verbindungen S. 994.

[5]) Journ. Chem. Soc. **81**, 265 (1902).

Verbindung ist sehr wahrscheinlich p-Mesomethylen (2^{α}-Oxy-3^{α}-methen-$3^{\beta\beta}$-dimethyl)-R-hexan (Oxycamphen).[1]) Vom Enolcampher leitet Forster[2]) die Enolform des α-Benzoylcamphers ab, die Entstehung von Campherchinon bei der Oxydation spricht jedoch eher für folgende Formel $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}C(OH).C_6H_5\\ \quad|\\ CO\end{array}\right.$, die auch von Forster in Betracht gezogen worden ist. Die Enolformen des o- und m-Nitrobenzoylcamphers würden entsprechend umgeändert zu schreiben sein.[3]) Während bei einigen Campherderivaten Verbindungen bekannt geworden sind, in denen die ursprüngliche Ketogruppe des Camphers enolisiert ist, z. B. der Methyläther des Cyan-enolcamphers[4]), scheint der unsubstituierte Campher Derivate der Enolform nicht zu liefern im Gegensatz zu den monocyclischen Ketonen, aus denen Mannich[5]) Ester der Enolform dargestellt hat. Der bei der Einwirkung von Natrium auf Campher sich bildende Natriumcampher jedoch muß als Natriumenolat formuliert werden $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \quad\|\\ CONa\end{array}\right.$, da man jetzt allgemein in den Metallsalzen enolisierbarer Substanzen eine Sauerstoff-Metallbindung annimmt, seitdem die Eigenschaften von Körpern mit Kohlenstoff-Metallbindung näher studiert und als sehr verschieden von denen der Metall-Enolate befunden worden sind.[6]) Die Bildung von homologen Campherderivaten aus Natriumcampher und Halogenalkylen verläuft eindeutig im Sinne der C-Alkylierung, zeigt also die geringe Neigung des Camphers zur Bildung von Derivaten der Enolform.

Es ist nun von Interesse, ob Campher auch unter dem Einfluß anderer Reagenzien in der Enolform zu reagieren vermag. Da Enole ein durch Metalle ersetzbares „aktives" H-Atom besitzen, verhalten sie sich bei der Grignardschen

---

[1]) Vgl. die in den Ann. Chem. demnächst erscheinende Arbeit von P. Lipp, „Die Konstitution des sogenannten β-Bromcamphers". Zur Nomenklatur vgl. Bredt u. Savelsberg, dies. Journ. **97**, 1 (1918).

[2]) Journ. Chem. Soc. **79**, 987 (1901); **81**, 265 (1902).

[3]) Journ. Chem. Soc. **81**, 416 (1902).

[4]) Haller, Compt. rend. **118**, 690; vgl. auch Camphocarbonsäure.

[5]) Ber. **39**, 1594 (1906); vgl. dagegen Brühl, Ber. **37**, 748 (1904).

[6]) Vgl. besonders die Arbeiten von Schlenk, z. B. Ber. **50**, 262 (1917).

Reaktion wie Alkohole: sie gehen über in Derivate des basischen Magnesiumhalogenids unter Freiwerden von Wasserstoff. Dieser wird dazu verwendet, den Kohlenwasserstoff zu bilden, der dem umgesetzten Halogenalkyl entspricht. Zerewitinoff, der auf die Umsetzung von Alkoholen mit $J.Mg.CH_3$ eine Methode zur quantitativen Ermittlung von Hydroxylgruppen gegründet hat, bei der das entwickelte Methan als Maß für die Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen dient, hat auch enolisierbare Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Grignard-Lösung geprüft.[1]) Es zeigt sich, daß Acetessigester je nach dem Lösungsmittel geringer oder stärker enolisiert wird unter dem Einfluß des Grignard-Reagenses, daß also das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform, das im chemisch unbeeinflußten Ester fast ganz auf der Seite der Ketoform liegt, weitgehend zugunsten der Enolform verschoben wird. Campher, der in Äther-, Benzol- oder Alkohol-(usw.)Lösung reine Ketoform darstellt, könnte unter der Einwirkung von Grignard-Reagens ebenfalls enolisiert werden. Das ist, wie unsere Versuche gezeigt haben, in der Tat der Fall. Bei der Umsetzung des Camphers mit Methylmagnesiumhalogenid haben wir Methan, mit Magnesiumbrombenzol Benzol, mit Magnesiumbromnaphtalin Naphtalin erhalten und die Reaktion quantitativ verfolgt, um zu ermitteln, welche Faktoren die Enolisierung des Camphers bei der Grignard-Reaktion beeinflussen. Es kommen in Frage:

1. das mit dem Magnesium verbundene Alkyl oder Aryl,
2. das mit dem organischen Rest verknüpfte Halogen,
3. das Mengenverhältnis zwischen Grignard-Reagens und Campher,
4. die Zeitdauer der Einwirkung,
5. das Lösungsmittel,
6. die Temperatur.

Vorbedingung für eine Prüfung des Einflusses dieser verschiedenen Faktoren ist eine genaue Dosierung des Grignard-Reagenses, dessen mehr oder weniger vollständige Bildung sehr von der Art der Darstellung abhängig ist, z. B. entsteht nach Jolibois[2]) beim Zutropfenlassen einer ätherischen Lösung von

[1]) Ber. **35**, 3913 (1902); **40**, 2023 (1907); **41**, 2243 (1908); **47**, 1659 (1914).

[2]) Compt. rend. **155**, 213 (1912).

JC_2H_5 zu mit Äther überschichtetem Magnesium 91% $JMgC_2H_5$, beim direkten Mischen dagegen nur 45%. Es kommen zur quantitativen Bestimmung des Grignard-Reagenses zwei Methoden in Betracht:

1. die titrimetrische von Jolibois[1]), der folgende Gleichung zugrunde liegt:

$$C_2H_5MgJ + J_2 = MgJ_2 + C_2H_5J,$$

2. die volumetrische von Tschugaeff-Zerewitinoff[2]), die auf nachstehender Umsetzung beruht:

$$CH_3MgJ + HOH = CH_4 + JMg(OH).$$

Wir haben uns bei unsern Versuchen, die vornehmlich mit Methylmagnesiumhalogeniden unternommen worden sind, der letzteren bedient, und zwar war für die Wahl die Absicht maßgebend, die gleiche Methode auch zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im Campher, oder besser gesagt, zur Ermittlung des in der Enolform reagierenden Prozentsatzes Campher zu verwenden.

Die Herstellung der Methylmagnesiumverbindung haben wir in vollständig geschlossener Apparatur unter stets gleichen Versuchsbedingungen: Anwendung äquimolekularer Mengen von Magnesium und Methylhalogenid, vorgenommen. Bei der Verwendung von Chlormethyl hat sich die Notwendigkeit ergeben, das Magnesium zu aktivieren, da sonst nur eine ganz geringe Einwirkung erfolgt. Die Reaktion gibt befriedigende Ausbeuten, wenn das Magnesium mit Jod angeätzt wird.[3]) Nachdem jedesmal die Hauptmenge Magnesium aufgezehrt worden war, haben wir die Grignard-Verbindung mit Wasser zersetzt. Auch Alkohol kam zur Anwendung. In beiden Fällen entstanden geringe Mengen H_2 durch Einwirkung des Wassers oder Alkohols auf das unverbrauchte Magnesium.[4]) Das gebildete Methan ist

[1]) a. a. O., vgl. auch Leroide, der nach dieser Methode die Ausbeuten an Äthyl-, Propyl- und Butyl-Magnesiumhalogeniden bestimmt. Ann. chim. **16**, 354 (1921).

[2]) Vgl. S. 67, Fußnote 1.

[3]) A. von Baeyer, Ber. **38**, 2759 (1905).

[4]) Nach Angaben der Literatur wirkt Äthylalkohol auf Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, im Gegensatz zu Methylalkohol, vgl. Bjerrum und Zechmeister, Ber. **56**, 894 (1923), Magnesiumäthylat ist gewonnen worden aus Magnesiumamalgam und Alkohol von Meunier,

über Kochsalzlösung in einem Vorratsgefäß gesammelt und mit trockner Kohlensäure aus der Apparatur herausgespült worden. Da die in einem graduierten Gefäß über KOH-Lösung 1:1 gemessene Gasmenge kein reines Methan darstellt, sondern je nach der Atmosphäre, in der gearbeitet worden ist, Stickstoff oder Wasserstoff enthält, muß der Methangehalt analytisch festgestellt werden.

Wir haben uns zu dem Zweck sowohl der eudiometrischen Methode bedient, als auch ein gewichtsanalytisches Verfahren angewendet, das der Methode von Henrich zur Bestimmung von CH_4 in Quellengasen nachgebildet ist.[1]) Mit letzterem haben wir größere Mengen Gasgemisch (bis zu 100 ccm) verbrannt und Resultate von befriedigender Übereinstimmung erzielt.

Nachdem wir also die jeweils unter den eingehaltenen Bedingungen gebildete Menge Grignardscher Verbindung, und zwar Methylmagnesiumhalogenid, haben feststellen können, sind wir dazu übergegangen, die oben angegebenen sechs Variationen der Versuchsbedingungen bei der Grignard-Reaktion auf Campher durchzuführen:

1. Einfluß des mit dem Magnesium verbundenen Alkyls oder Aryls auf die Enolisierung des Camphers.

In den Kreis der Untersuchungen sind einbezogen worden: Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und Naphtylrest. Rein qualitativ haben wir zunächst festgestellt, daß die der Methanbildung entsprechende Bildung von Äthan, Benzol und Naphtalin tatsächlich eintritt[2]), wenn Campher mit den diesbezüglichen Organomagnesiumverbindungen umgesetzt wird, während sie unter den gleichen Versuchsbedingungen bei Camphenilon und

Compt. rend. **134**, 472 (1902); Chem. Zentralbl. **1902**, I, 743 und aus Magnesium und Äthylalkohol im Rohr von Tissier-Grignard, Compt. rend. **132**, 863 (1901); Chem. Zentralbl. **1901**, I, 1000. Man kann seine Bildung bei gewöhnlicher Temperatur erreichen durch Anätzen des Magnesiums mit etwas J oder Br, letzteres scheint die günstigere Wirkung auszuüben.

[1]) Z. f. angew. Chem. **23**, 441 (1910).

[2]) Vgl. auch die Bildung von Propan bei der Einwirkung von Propylmagnesiumbromid auf Campher bei Leroide, a. a. O., S. 954, die dort allerdings in anderem Zusammenhang erwähnt ist.

Fenchon, die keine Enolform bilden können, ausbleibt.[1]) Was die aromatischen Reste angeht, so hat ein Versuch mit Magnesiumbrombenzol in amylätherischer Lösung eine Enolisierung des Camphers von rund 21 % ergeben. Es sind auf 1 Mol Mg und 1 Mol Brombenzol etwas weniger als 1 Mol Campher in Anwendung gekommen. Das Benzol ist im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert und in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen worden. Aus dem Gewicht des Benzols und des angewandten Camphers hat sich die Zahl 21,4 % ergeben. Die Ausführung des Versuches in äthylätherischer Lösung ist an der Schwierigkeit gescheitert, Benzol neben Äther quantitativ zu bestimmen. Die Versuche mit α-Naphtylmagnesiumbromid haben wir in Äthyläther ausführen können und das im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch herausdestillierte Naphtalin mit Hilfe der Bildung des Naphtalinpikrats quantitativ bestimmt.[2]) Es hat sich ergeben, daß rund 25 % Campher unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in der Enolform reagieren. Magnesiumjodmethyl bewirkt in Äthyläther eine Enolisierung von etwa 29 %. Die Versuche sind in der Weise ausgeführt worden, wie vorher bei der quantitativen Bestimmung des tatsächlich gebildeten Magnesiumhalogenmethyls geschildert worden ist. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Resultate:

	Camphermenge	MgHalgAlk	in	Zeitdauer	Campher-Enol
a)	äquimol. Menge	$JMgCH_3$	Äthyläther	25 Stdn.	etwa 29 %
b)	„ „	$JMgC_2H_5$	„	43 „	„ 14 „
c)	„ „	$BrMgC_6H_5$	Amyläther	24 „	„ 21 „
d)	„ „	$BrMgC_{10}H_7$	Äthyläther	24 „	„ 25 „

Die Werte a, c, d sind keineswegs direkt vergleichbar, da noch nicht alle die Enolisierung beeinflussenden Faktoren berücksichtigt worden sind. Der mit Magnesiumhalogenäthyl ausgeführte Versuch b kann mit den obigen drei noch weniger in Parallele gestellt werden, da infolge der mit Äthylenbildung

[1]) Bei der Umsetzung von Camphenilon und Fenchon mit C_3H_7MgBr entsteht nur Propylen, kein Propan. Leroide, a. a. O.

[2]) Ber. 27, 1103 (1894).

verbundenen Reduktionswirkung[1]) des Grignard-Reagenses Campher in Borneol und Isoborneol umgewandelt wird, ein Vorgang, der das Bild des Verlaufes der Enolisierung trübt.

2. Einfluß des mit dem organischen Rest verbundenen Halogens auf die Enolisierung des Camphers.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben[2]) haben wir festgestellt, daß sich die Magnesiumjodmethylverbindung am schnellsten bildet, während Chlormethyl sich erst mit Magnesium umgesetzt hat, nachdem dieses aktiviert worden war. Andrerseits scheint das einmal gebildete $ClMgCH_3$ viel energischer zu reagieren als $JMgCH_3$. Unsere Versuche haben ferner ergeben, daß mit zunehmender Elektronegativität des Halogens die enolisierende Wirkung wächst, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Halogen der Organomagnesiumverbindung	enolisierte Camphermenge
Jod	etwa 14,8 %
Brom	„ 24,0 „
Chlor	„ 28,2 „

3. Einfluß des Mengenverhältnisses zwischen Grignard-Reagens und Campher auf die Enolisierung des Camphers.

Verwendet man $^1/_2$ Mol Campher auf 1 Mol Grignard-Verbindung, so wird durch den Überschuß an Organomagnesiumverbindung die Enolisierung des Camphers stark begünstigt, wir haben im Mittel 32,6 % Enol festgestellt gegenüber 14,8 % bei äquimolekularen Mengen. Bei Verwendung der doppelten und dreifachen Menge Campher haben wir etwas höhere Zahlen für die Enolisierung erhalten, nämlich 16,3 und 16,9 %.[3]) Hieraus ergibt sich, daß ein Überschuß von Campher nicht von solch entscheidendem Einfluß ist auf den Verlauf der

[1]) Vgl. hierzu Hess, Ber. **54**, 2043 (1921), sowie auch Komppa u. Hintikka, Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1421; Leroide, a. a. O. und zahlreiche andere Angaben.

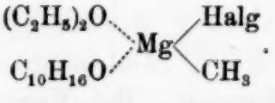
[2]) Vgl. z. B. Leroide, a. a. O. [3]) Vgl. die Fußnote S. 83.

Reaktion wie ein Überschuß an Organomagnesiumverbindung. Handelt es sich um die Darstellung von tertiärem Methylborneol, so arbeitet man also am besten mit äquimolekularen Mengen von Campher und Grignard-Reagens. Wenn auch bei einem Überschuß an Campher der Prozentsatz des in der Enolform reagierenden Anteils sich kaum ändert, so wird doch entsprechend mehr Magnesiumhalogenmethyl zur Methanbildung verwendet, geht also für die Bildung von tertiärem Methylborneol verloren.

4. Einfluß der Zeitdauer der Einwirkung des Grignard-Reagenses auf die Enolisierung des Camphers.

Bei sehr zahlreichen Versuchen hat sich gezeigt, daß die Entwicklung von CH_4 aus einer mit Campher versetzten $JMgCH_3$-Lösung keineswegs nach kurzer Zeit zum Stillstand kommt. Eine Reaktionsmischung, die 26 Tage und 16 Stunden in der vollständig geschlossenen Apparatur sich selbst überlassen worden ist, hat noch deutliche Gasentwicklung gezeigt, was darauf hinweist, daß ein Gleichgewichtszustand im Reaktionsgemisch nach Verlauf dieser Zeit noch nicht erreicht ist. Dies hat uns zu folgenden Erwägungen geführt:

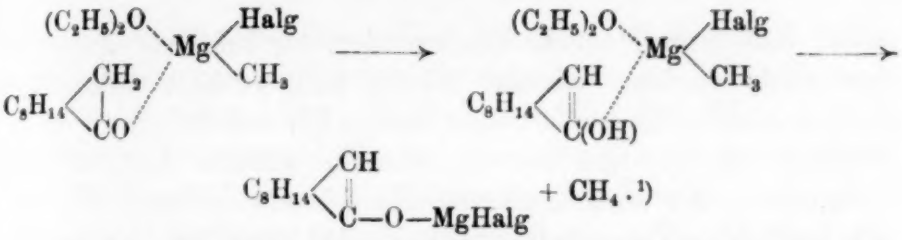
Mischt man den in der reinen Ketoform in Äther oder Benzol gelösten Campher in äquimolekularer Menge mit dem Grignard-Reagens, so tritt die Gesamtmenge des Camphers sofort in eine feste Bindung mit dem Magnesiumhalogenalkyl, die nach Meisenheimer als Komplexbindung formuliert werden soll[1]):



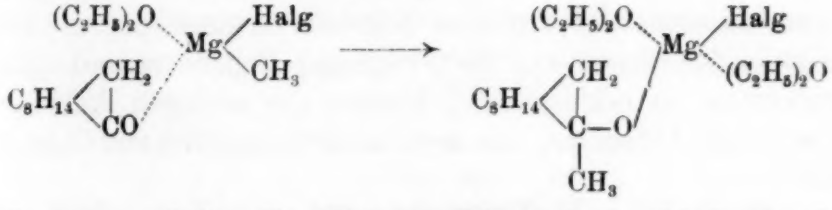
Nur so ist zu erklären, daß man den Campher nicht aus dem Reaktionsgemisch herauszusublimieren vermag. Dieser Molekülkomplex kann nun zweierlei Veränderungen erfahren:

a) die durch die Organomagnesiumverbindung verursachte Wanderung des beweglichen H-Atoms führt zum Zerfall des Komplexes in Halogen–Magnesium–Campher–Enolat und Methan:

[1]) Ber. **54**, 1655 (1921).



b) Es findet in dem ursprünglichen Komplex mit dem Campher in der Ketoform eine Bindungsverschiebung zugunsten einer neuen C—C-Bindung statt:



und man erhält die Halogen–Magnesiumverbindung eines tertiären Alkohols, des tertiären Methylborneols. Daß die erste der beiden Umlagerungen stattfindet, darauf deutet die CH_4-Entwicklung hin. Für die Abwicklung des zweiten Prozesses ist die Anwesenheit von tertiärem Methylborneol in dem mit Wasser behandelten Reaktionsgemisch ein Beweis. Allerdings kann man nicht ohne weiteres sagen, ob er mit dem ersten gleichzeitig verläuft oder sich nach Hess erst bei der Zersetzung mit Wasser abspielt.[2]) Eine Beobachtung von Leroide[3]) scheint darauf hinzuweisen, daß die Umlagerung durch Hitze innerhalb der ätherischen Lösung (also vor der Zersetzung mit Wasser) stattfindet. Bei der Einwirkung von $Br.Mg.C_6H_5$, $Br.Mg.(1)C_6H_4(4)CH_3$ und $Br.Mg.(1)C_6H_4(2)CH_3$ auf Fenchon erhält er in Äther unlösliche Additionsprodukte folgender Formeln:

$$C_6H_5MgBr.C_{10}H_{16}O,$$
$$CH_3(1)C_6H_4(4)MgBr.C_{10}H_{16}O,$$
$$CH_3(1)C_6H_4(2)MgBr.C_{10}H_{16}O,$$

die beim Zersetzen mit Wasser in Fenchon und Benzol bzw. Toluol zerlegt werden, beim längeren Kochen in viel Lösungs-

[1]) Das Enolat kann natürlich auch noch Äther komplex gebunden enthalten.

[2]) Ber. 54, 2043 (1921).

[3]) Compt. rend. 148, 1611 (1909).

mittel jedoch in Magnesiumhalogenderivate tertiärer Alkohole verwandelt werden. Hieraus erklärt sich, weshalb unter Umständen auch nicht enolisierbare Ketone bei der Grignardschen Reaktion unverändert zurückgewonnen werden können: die Umlagerung der ursprünglichen Komplexverbindung, die von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig ist, ist unvollständig geblieben.

Da hiernach die gleichen Versuchsbedingungen, die beim Campher stärkere Enolisierung hervorrufen, die Bildung des Magnesiumsalzes der tertiären Alkohole begünstigen: nämlich Zeitdauer der Einwirkung des Grignard-Reagenses und höhere Temperatur, so erklären sich hieraus die geringen Ausbeuten an tertiären Alkoholen, die man nach Grignard aus Campher erhält.

Temperatur = 20°.

Zeitdauer (Minuten)	30	300	600	1500	2400
% Enol-Campher .	13,0	14,1	14,9	30,4	44,7
		1,1%	0,8%	15,5%	14,3%

Eigenartig ist, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in den 10 ersten Stunden die Methanentwicklung, also die Enolisierung des Camphers nur schwach zunimmt. Dann aber entspricht einer weiteren Reaktionsdauer von je 15 Stunden eine Zunahme von rund 15 % Enolcampher. Es scheint hiernach, als ob die primär entstehende Molekularverbindung bei der Temperatur von 20° längere Zeit beständig ist.

5. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Enolisierung des Camphers.

Im Anschluß an die Versuche von Zerewitinoff[1]) mit Acetessigester, der in Amyläther zu 97 %, in Pyridin zu 87 % als Enol reagiert, haben wir Campher auch in verschiedenen Lösungsmitteln der Grignardschen Reaktion unterworfen. In Amyläther findet mit $JMgCH_3$ nur geringe Enolisierung statt. Ob die Ausbeute an tertiärem Methylborneol entsprechend besser ist, haben wir nicht festgestellt, da eine quantitative Bestimmung des tertiären Alkohols bei Gegenwart von Amyl-

[1]) Ber. 41, 2243 (1908).

äther nicht gelungen ist. Von Interesse ist ferner die Anwendung eines sauerstofffreien Lösungsmittels; wir haben Benzol gewählt, in dem nach Tschelinzeff[1]) die Bildung der Magnesium–Halogen–Alkyle bei Gegenwart von etwas Äther oder tertiärem Amin als sogenannte „individuelle Organomagnesiumverbindung“ leicht erfolgen soll. Die Darstellung des ätherfreien $JMgCH_3$ hat uns jedoch große Mühe bereitet.[2]) Immerhin haben wir feststellen können, daß auch in Benzol eine Enolisierung des Camphers erfolgt:

Camphermenge	MgHalgAlk	Lösungsmittel	Zeit	Campher-Enol
a) äquimol. Menge	$JMgCH_3$	Amyläther	36 Stdn.	etwa 3,6 %
b) „ „	„	Äthyläther	40 „	„ 44,7 „
c) Überschuß	„	Benzol	30 „	„ 32,5 „

6. Der Einfluß der Temperatur auf die Enolisierung des Camphers.

Aus Versuchen, die in äthylätherischer Lösung angestellt worden sind und sich infolgedessen nur über ein kleines Temperaturintervall erstrecken, geht hervor, daß die Enolisierung des Camphers durch steigende Temperatur begünstigt wird.

Reaktionstemperatur	Campher-Enol
0°	6,8 %
20°	14,8 „

Um weitere Klarheit über die Umsetzung von Campher mit Magnesium–Halogen–Methyl zu erhalten, haben wir versucht, im Reaktionsgemisch nach der Zersetzung mit Wasser einen der beiden Bestandteile: entweder tertiäres Methylborneol oder Campher quantitativ zu bestimmen. Am einfachsten wäre es gewesen, die Menge des tertiären Borneols nach Tschugaeff-Zerewitinoff[3]) festzustellen; da aber Campher, wie eben erläutert, auch zum Teil als Alkohol reagiert, ist

[1]) Ber. 37, 4534 (1904).

[2]) Ber. 38, 3664 (1905); vgl. auch Hess u. Rheinboldt Ber. 54, 2052 (1921).

[3]) A. a. O.

dies nicht angängig. Derivate des tertiären Methylborneols herzustellen, ist schwer wegen der leicht erfolgenden Wasserabspaltung, die schon durch Spuren von Säuren eingeleitet wird. Selbst über den charakteristischen Chromsäureester[1]) kommt man nicht zum Ziel, da seine Bildung nicht quantitativ erfolgt. Aus diesen Gründen haben wir versucht, den zurückgebildeten Campher quantitativ herauszuarbeiten; dies sollte über das Semicarbazon möglich sein, mit dessen Hilfe Leroide[2]) noch 0,01 g Campher hat nachweisen können. Wir haben jedoch die als Semicarbazon isolierten Camphermengen im Versuchsteil nicht angegeben, da wir den Zahlen nicht eher entscheidenden Wert beimessen möchten, bis wir die Semicarbazonbildung des Camphers auf ihren quantitativen Verlauf näher geprüft haben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Campher mit Grignardschem Reagens nicht vollständig als Keton reagiert, d. h. zu substituierten tertiären Borneolen führt, sondern zum Teil auch enolisiert wird und in das Magnesium–Halogenid des Campher-Enolates übergeht, ein Vorgang, der von den Versuchsbedingungen abhängig ist und an Hand der Bildung der Kohlenwasserstoffe, die der angewendeten Organomagnesiumverbindung zugrunde liegen, quantitativ verfolgt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit den Herren **C. A. Heinemann**, **P. Catharinus** und **H. Eibel.**[3])

Qualitative Vorversuche.

1. Campher und Magnesium–Jodmethyl in amylätherischer Lösung.

In einem Rundkolben von etwa 200 ccm Inhalt wurde in 50 ccm Amyläther aus 4 g Magnesiumband und 25 g Jod-

[1]) Ber. **44**, 329 (1914).

[2]) Schimmels Ber. **1910**, I, 186.

[3]) Mit Hrn. Heinemann sind die Versuche betr. Magnesiumbrombenzol ausgeführt worden, mit Hrn. Catharinus die Versuche betr. Magnesiumbromnaphtalin. Alle übrigen Versuche sind mit Hrn. Eibel ausgeführt worden. Vgl. die betr. Dissertationen.

methyl die Organomagnesiumverbindung hergestellt und das überschüssige Jodmethyl beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe und bei einer Badtemperatur von 60—70° entfernt. Dann gaben wir 20 g Campher, in 30 ccm Amyläther gelöst, zu und verschlossen das Kölbchen mit einem Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein Gasentbindungsrohr führte, das durch ein Chlorcalciumrohr mit einem Gasometer verbunden war. Wir stellten einen schwachen Unterdruck her (etwa 1 m Wassersäule) und analysierten, nachdem sich etwa 200 ccm Gas gebildet hatten, nach den üblichen Methoden der Gasanalyse über gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit. Es ergaben 15 ccm von CO_2 und O_2 gereinigtes und mit Bromwasser behandeltes Gas nach dem Zumischen von Sauerstoff und Verbrennen durch Explosion:

	I.	II.
eine Kontraktion von	23,6 ccm	22,0 ccm
CO_2	11,8 „	10,9 „
folglich Kontraktion : CO_2 . . .	2,0	2,0
verbrauchter O_2	24,2 ccm	22,6 ccm
$CH_4 : O_2$	0,5	0,5

wie die Gleichung:

$$\underset{1\text{ Vol}}{CH_4} + \underset{2\text{ Vol}}{2\,O_2} = \underset{1\text{ Vol}}{CO_2} + 2\,H_2O$$

verlangt.

Aus diesen Werten ergibt sich, daß das bei der Einwirkung von Campher auf Magnesium–Jodmethyl entwickelte Gas **Methan** ist.

2. Campher und Magnesium–Jodmethyl in äthylätherischer Lösung.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das aus äthylätherischer Lösung entwickelte Gas durch Abkühlen mit fester Kohlensäure und Äther, sowie noch besser durch Behandeln mit A-Kohle[1]) unter Eiskühlung von den Dämpfen des leicht flüchtigen Lösungsmittels befreit werden konnte, gelang es uns, den Nachweis zu führen, daß auch in äthylätherischer Lösung

[1]) Dieses Verfahren haben wir, da es zuverlässig und gut auszuführen ist, bei unseren späteren Versuchen ausschließlich angewandt. Vgl. Z. f. angew. Chem. **34**, 369, 377 (1921) und **35**, 189 (1922).

bei der Grignard-Reaktion zwischen Campher und Magnesium-Jodmethyl Methan entsteht. Wir arbeiteten wie unter 1. mit 4 g Mg, 25 g Jodmethyl und 20 g Campher. Vor der Zugabe des Camphers wurde das noch vorhandene Jodmethyl möglichst vollständig abdestilliert.

15 ccm von Ätherdampf, Kohlensäure und Sauerstoff gereinigtes Gas wurden mit einem Überschuß von Sauerstoff versetzt und durch Explosion verbrannt:

	I.	II.
Kontraktion	28,4 ccm	27,2 ccm
gebildetes CO_2	13,2 „	13,0 „
Kontraktion : CO_2	2,15	2,06
verbrauchter Sauerstoff	26,8 ccm	26,4 ccm
Methan : Sauerstoff	0,5	0,5

3. Campher und Magnesium-Jodäthyl in äthylätherischer Lösung.

Aus 4 g Magnesium und 27 g Jodäthyl stellten wir in bekannter Weise in Äther das $JMgC_2H_5$ her und gaben nach Entfernung des nicht umgesetzten Jodäthyls 20 g Campher hinzu. Das bei 30° entwickelte Gas wurde von Äther, Kohlensäure, Äthylen und Sauerstoff gereinigt und mit einem Überschuß von Sauerstoff zur Explosion gebracht.

	I.	II.
Angewandte Gasmenge	12 ccm	6 ccm
Kontraktion	25,0 „	12,2 „
gebildete Kohlensäure	19,8 „	9,8 „
verbrauchter Sauerstoff	34,6 „	17,2 „
Kontraktion : Kohlensäure	1,26	1,24
Kohlensäure : Sauerstoff	0,57	0,57

Die Gleichung:

$$2\,C_2H_6 + 7\,O_2 = 4\,CO_2 + 6\,H_2O$$
$$2\text{ Vol} \quad 7\text{ Vol} \quad 4\text{ Vol}$$

verlangt für Kontraktion : CO_2 die Zahl $5:4 = 1{,}25$ und für gebildete CO_2 : verbrauchtem O_2 die Zahl $4:7 = 0{,}57$. Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist also Äthan.

Bei einem mit größeren Mengen Campher und Grignard-Reagens unternommenen Versuche konnte beim Behandeln des entweichenden Gases mit Brom Äthylenbromid vom Siedepunkt 132° herausgearbeitet werden, wodurch die Anwesenheit

von Äthylen im Gasgemisch bewiesen ist. Das Verhältnis Äthylen : Äthan schwankt je nach den Versuchsbedingungen; bei höherer Temperatur[1]) entsteht mehr ungesättigtes Gas. Wir erhielten z. B. bei 30° Reaktionstemperatur nach 43 stündiger Versuchsdauer folgende Werte[2]):

$$\frac{\text{Äthylen}}{\text{Äthan}} = \frac{17}{62} = 0{,}27. \qquad \frac{18{,}8}{60{,}2} = 0{,}31. \qquad \frac{16{,}5}{59{,}1} = 0{,}28.$$

$$\frac{17}{64{,}3} = 0{,}26.$$

Quantitative Versuche.

Wie im theoretischen Teil angedeutet, unternahmen wir, um das Grignard-Reagens genau dosieren zu können, zunächst Versuche, die Ausbeute an Organomagnesiumverbindung zu bestimmen. Diese wurden in der Weise ausgeführt, daß wir die berechneten Mengen Magnesium (2,4 g) und Halogenmethyl in absolutem Äther und Wasserstoffatmosphäre aufeinander einwirken ließen und nach einer bestimmten Zeit mit Wasser zersetzten. Das entwickelte Methan fingen wir über gesättigter Kochsalzlösung auf und spülten die Apparatur mit trockener Kohlensäure nach. Das von Kohlensäure und Ätherdampf gereinigte Gemisch von Methan und Wasserstoff wurde analysiert. Wir erhielten z. B. nach achtstündiger Versuchsdauer folgende Werte[3]) (S. 80).

Während die Einwirkung von Jodmethyl und Brommethyl auf Magnesium leicht erfolgt, konnten wir Chlormethyl erst in Reaktion bringen, nachdem das Magnesium aktiviert worden war.

---

[1]) Vgl. Hess, der aus Benzaldehyd und Magnesiumjodäthyl in der Kälte Äthylphenylcarbinol, in der Hitze Äthylen und dementsprechend bis zu 45% Benzylalkohol erhält. Ber. 54, 2043 (1921).

[2]) Vgl. hierzu Leroide, Ann. d. Chim. 16, 354 (1921), der Campher und Propylmagnesiumbromid bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt und für das Verhältnis Propylen : Propan den hohen Wert 2,9 findet, dementsprechend enthält sein Reaktionsprodukt in der Hauptsache Borneol und Isoborneol.

[3]) 1 Liter Methan = 0,723 g nach Erdmann-Köthner, Naturkonstanten, Berlin 1905.

Angewandtes Magnesiumhalogenalkyl	Aufgefangene Gasmenge in ccm norm.	% CH_4	Entwickeltes Methan in ccm norm.	Entspricht $HalgMgCH_3$ in g	% der theoretischen Ausbeute	Entspricht Campher in g
$JMgCH_3$	I. 2080	54,6	1135,7	8,47	51,3	7,8
	II. 2160	55,7	1203	8,97	53,94	8,26
$BrMgCH_3$	I. 2221	62,3	1383	7,4	62,5	9,5
	II. 2085	63,5	1324	7,1	59,7	9,1
$ClMgCH_3$	I. 2502	62	1551	5,2	70,1	10,65
	II. 2430	60,8	1477	4,9	66,73	10,14

Um den Grad der Enolisierung des Camphers zu bestimmen, verfuhren wir stets so, daß nach Herstellung der magnesiumorganischen Verbindung unter den zu obigen Ausbeuten führenden Bedingungen ungefähr die jeweils errechnete Menge Campher zugegeben und das sich entwickelnde Gas aufgefangen wurde. Die Analyse, die bei Serienbestimmungen nach dem Verfahren von Henrich[1]) ausgeführt wurde, gab dann Aufschluß über die Menge des gebildeten Methans und folglich auch über den Prozentsatz Campher, der in der Enolform reagiert hatte. Was die Versuchsfehler angeht, so kann man sagen, daß sie durchschnittlich $\pm 1\,\%$ betragen.[2]) Die Resultate, die bei Variation der Versuchsbedingungen erhalten worden sind, sind folgende:

1. Einfluß des mit dem Magnesium verbundenen Alkyls oder Aryls auf die Enolisierung des Camphers.

a) Campher und Magnesium-Jodmethyl.

Bei Einwirkung von 8,7 g $MgJCH_3$ auf 7,5 g Campher wurden in 25 Stunden aufgefangen (bezogen auf 0° und 760 mm).

I. 790 ccm Gas mit 39,7 % CH_4, also 313 ccm CH_4 = 0,227 g CH_4.
II. 839 ccm „ „ 41,9 „ CH_4, „ 352 ccm CH_4 = 0,2545 g CH_4.

Diese Werte entsprechen I. 27,2 %, II. 30,5 %, also rund 29 % Campher-Enol.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Die Genauigkeit läßt sich voraussichtlich bei Vervollkommnung der Apparatur noch steigern. Es kam uns bei den unternommenen Versuchen auf die Feststellung der Richtlinien an.

b) Campher und Magnesium-Jodäthyl.

Bei der Einwirkung von 20 g Campher auf $JMgC_2H_5$ aus 4 g Mg und 27 g C_2H_5J wurden in 43 Stunden aufgefangen:

I. 679 ccm Gas mit 61,1 % C_2H_6, also 415 ccm C_2H_6 = 0,556 g C_2H_6.[1])
II. 654 ccm „ „ 61,7 „ C_2H_6, „ 404 ccm C_2H_6 = 0,541 g C_2H_6.

Diese Werte ergeben I. 14,1 % und II. 13,7 % Campher-Enol.

c) Campher und Phenylmagnesiumbromid.

3,7 g Magnesiumband und 24 g Brombenzol wurden in trockenem, amylalkoholfreiem Amyläther zur Einwirkung gebracht. Nachdem sich der größte Teil des Magnesiums gelöst hatte, versuchten wir bei 40° und Wasserstrahlpumpenvakuum bei der Reaktion durch Feuchtigkeit etwa entstandenes Benzol aus dem Umsetzungsprodukt zu entfernen. Es hatte sich jedoch kein Benzol gebildet. Wir gaben nunmehr 20 g Campher (etwas weniger als die berechnete Menge), in 40 ccm Amyläther gelöst, zu der Grignard-Verbindung, erwärmten einige Stunden und überließen das Gemisch sich selbst: Gesamtdauer des Versuchs 24 Stunden. Es gelang dann bei einem Druck von 15 mm und einer Badtemperatur bis zu 40° 2,2 g Benzol abzudestillieren. Als Vorlage diente ein U-Rohr mit Tropfenzähler, wie es als Chlorcalciumrohr bei der Elementaranalyse verwendet wird. Außerdem wurde noch ein zweites U-Rohr zur Kontrolle angebracht, in dem aber nach der Destillation kein Benzol enthalten war. Die Vorlagen wurden mit Eis–Kochsalzmischung stark gekühlt. Die gefundenen 2,2 g Benzol entsprechen einer Enolisierung des Camphers von 21,4 % nach folgender Berechnung:

$$100 \times 2{,}2 : \left[\frac{20 \times 78}{152}\right] = 21{,}4 .$$

Auch bei der Ausführung der Grignardschen Reaktion in äthylätherischer Lösung konnten wir nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation Benzol erhalten, das aber stark mit Äther verunreinigt war, weshalb wir uns auf den qualitativen Nachweis (als Nitrobenzol) beschränkten.

[1]) 1 Liter Äthan = 1,340 g nach Erdmann-Köthner, Naturkonstanten, Berlin 1905.

d) Campher und α-Naphtylmagnesiumbromid.

In einem Schwickerath-Kolben bereiteten wir aus 14,4 g Magnesiumband und 129,5 g α-Bromnaphtalin in äthylätherischer Lösung die magnesiumorganische Verbindung, die nach Abdestillieren des Äthers bei 15 mm Druck und 150° Badtemperatur von geringen, durch Feuchtigkeit entstandenen Mengen Naphtalin befreit wurde. Wir setzten dann 100 g frisch destillierten Campher in absolut ätherischer Lösung zu, erwärmten, sobald die Einwirkung aufhörte, 8 Stunden auf dem Wasserbad und überließen das Reaktionsgemisch noch so lange sich selbst, daß die Gesamtversuchsdauer 24 Stunden betrug. Nach dem Entfernen des Äthers destillierten wir bei 10 mm Druck und 150° Badtemperatur das gebildete Naphtalin ab, lösten es in Alkohol zu 500 ccm auf und nahmen aliquote Teile zur Umsetzung mit einem Überschuß an Pikrinsäure. Diese titrierten wir nach Küster[1]) unter Zusatz von Lakmoid als Indicator mit Barythydrat zurück: 10 ccm Naphtalinlösung wurden mit 40 ccm Pikrinsäurelösung (0,02518 g in 1 ccm) erhitzt. Beim Zurücktitrieren verbrauchten wir 5,4 ccm (Mittel aus 5,3 und 5,5 ccm) Barytlösung mit 0,0163 g $Ba(OH)_2$ in 1 ccm, die also 0,2366 g nicht umgesetzter Pikrinsäure entsprachen. Zur Bildung des Naphtalinpikrats hatten also $40 \times 0{,}02518 = 1{,}0072$ g − 0,2366 g = 0,7706 g Pikrinsäure gedient, die 0,4309 g Naphtalin entsprachen. Demnach waren im ganzen 21,54 g Naphtalin gebildet worden, die einer Enolisierung von

$$\frac{152{,}18 \times 21{,}54}{128{,}1} = 25{,}02\ \%$$

entsprechen.

2. Einfluß des mit dem organischen Rest verbundenen Halogens auf die Enolisierung des Camphers.

a) 8,7 g $JMgCH_3$ und 7,5 g Campher. In der Versuchsdauer von 10 Stunden wurden entwickelt:

I. 151,2 ccm (norm.) CH_4 = 0,109 g CH_4, dies entspricht 13,84 % Enol.
II. 173,7 ccm „ CH_4 = 0,1256 g CH_4, „ „ 15,9 „ „
Mittel ca. 14,8 „ „

[1]) Ber. 27, 1103 (1894).

b) 7,2 g $BrMgCH_3$ und 9 g Campher. Versuchsdauer 10 Stunden:

I. 345 ccm (norm.) CH_4 = 0,249 g CH_4, dies entspricht 25,9 % Enol.
II. 289 ccm „ CH_4 = 0,209 g CH_4, „ „ 21,79 „ „
Mittel ca. 24 „ „

c) 5 g $ClMgCH_3$ und 10 g Campher ergaben in 10 Stunden:

I. 412,5 ccm (norm.) CH_4 = 0,298 g CH_4, dies entspricht 28,3 % Enol.
II. 410 ccm „ CH_4 = 0,296 g CH_4, „ „ 28,1 „ „
Mittel 28,2 „ „

3. Einfluß des Verhältnisses Grignard-Verbindung: Campher auf die Enolisierung des Camphers.

Angewendet wurden 8,7 g $JMgCH_3$. Versuchsdauer 10 Stunden. Temperatur 20°.

a) Mit 3,75 g Campher, $JMgCH_3 : C_{10}H_{16}O = 1 : {}^1/_2$.

I. 185,4 ccm (norm.) CH_4 = 0,1340 g CH_4, dies entspricht 33,93 % Enol.[1])
II. 171,3 ccm „ CH_4 = 0,1238 g CH_4, „ „ 31,35 „ „
Mittel 32,6 „ „

b) Mit 7,5 g Campher, $JMgCH_3 : C_{10}H_{16}O = 1 : 1$.

I. 151,2 ccm (norm.) CH_4 = 0,1094 g CH_4, dies entspricht 13,84 % Enol.
II. 173,7 ccm „ CH_4 = 0,1256 g CH_4, „ „ 15,9 „ „
Mittel 14,9 „ „

c) Mit 15 g Campher, $JMgCH_3 : C_{10}H_{16}O = 1 : 2$.

I. 367,8 ccm (norm.) CH_4 = 0,2659 g CH_4, dies entspricht 16,8 % Enol.
II. 345,5 ccm „ CH_4 = 0,2498 g CH_4, „ „ 15,8 „ „
Mittel 16,3 „ „

d) Mit 22,5 g Campher, $JMgCH_3 : C_{10}H_{16}O = 1 : 3$.

I. 551,5 ccm (norm.) CH_4 = 0,3987 g CH_4, dies entspricht 16,8 % Enol.
II. 557,8 ccm „ CH_4 = 0,4033 g CH_4, „ „ 17,0 „ „
Mittel 16,9 „ „

4. Einfluß der Zeitdauer der Reaktion auf die Enolisierung des Camphers.

Wir verwandten zu jedem Versuch 8,7 g $JMgCH_3$ und 7,5 g Campher; Temperatur 20°.

a) Reaktionsdauer 30 Minuten.

I. 152,8 ccm (norm.) CH_4 = 0,1105 g CH_4, dies entspricht 13,98 % Enol.
II. 131,1 ccm „ CH_4 = 0,0947 g CH_4, „ „ 12,0 „ „
Mittel 13,0 „ „

[1]) Die Prozentzahlen beziehen sich auf die angewandten Gesamtcamphermengen.

b) Reaktionsdauer 300 Minuten.

I. 155,1 ccm (norm.) CH_4 = 0,1121 g CH_4, dies entspricht 14,2 % Enol.
II. 153,8 ccm „ CH_4 = 0,1111 g CH_4, „ „ 14,07 „ „
Mittel 14,1 „ „

c) Reaktionsdauer 600 Minuten (Versuch b) aus Abschnitt 3).

I. 151,2 ccm (norm.) CH_4 = 0,1094 g CH_4, dies entspricht 13,84 % Enol.
II. 173,7 ccm „ CH_4 = 0,1256 g CH_4, „ „ 15,9 „ „
Mittel 14,9 „ „

d) Reaktionsdauer 1500 Minuten.

I. 313,7 ccm (norm.) CH_4 = 0,2268 g CH_4, dies entspricht 28,71 % Enol.
II. 351,5 ccm „ CH_4 = 0,2541 g CH_4, „ „ 32,17 „ „
Mittel 30,44 „ „

e) Reaktionsdauer 2400 Minuten.

I. 481,9 ccm (norm.) CH_4 = 0,3484 g CH_4, dies entspricht 44,1 % Enol.
II. 496,4 ccm „ CH_4 = 0,3589 g CH_4, „ „ 45,43 „ „
Mittel 44,7 „ „

5. Einfluß des Lösungsmittels auf die Enolisierung des Camphers.

Unsere Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels sind ausgeführt worden ohne Dosierung des Grignard-Reagenses. Sie bedürfen daher noch der Vervollständigung.

a) 4 g Magnesiumband wurden mit 25 g Jodmethyl in Amyläther so lange behandelt, bis nur kleine Splitter Metall ungelöst waren, und dann 20 g Campher (theor. 22,1 g) in Amyläther gelöst hinzugegeben. Versuchsdauer 36 Stunden.

I. 97 ccm (norm.) CH_4 = 0,0701 g CH_4, dies entspricht 3,30 % Enol.
II. 114 ccm „ CH_4 = 0,0824 g CH_4, „ „ 3,91 „ „
Mittel 3,6 „ „

b) Vgl. Versuch e) unter Abschnitt 4. Äquimolekulare Mengen $JMgCH_3$ und Campher in Äthyläther ergeben in 40 Stunden für die Enolisierung einen mittleren Wert von 44,7 %.

c) 4 g Magnesiumfeile wurden mit 25 g Jodmethyl in 50 ccm Benzol überschichtet und 2 Tropfen Dimethylanilin als Katalysator hinzugegeben. Zunächst erfolgte keine Einwirkung. Wir erwärmten das Gemisch ungefähr 20 Stunden lang bei einem Überdruck von etwa 230 mm Hg in der geschlossenen Apparatur und unter Belichtung mit einer Bogenlampe. Es hatte sich im Verlaufe dieser Zeit ein sandiges, weißes Pulver

in geringer Menge gebildet. Wir gaben 20 g Campher in 50 ccm Benzol gelöst hinzu, unter starkem Erwärmen trat sofort lebhafte Gasentwicklung ein. Als sie nachließ, erwärmten wir auf dem Wasserbade. Nach 30 Stunden wurde der Versuch unterbrochen. Es waren entstanden 953 ccm CH_4 = 0,683 g CH_4, dies entspricht 32,5 % Enol. Wir führen diesen Versuch nur deshalb an, um zu zeigen, daß auch in einem sauerstofffreien Lösungsmittel Enolisierung eintritt. Wegen der eingehaltenen Versuchsbedingungen kann dieses Resultat mit denen unter a) und b) natürlich nicht verglichen werden.

6. Einfluß der Temperatur auf die Enolisierung des Camphers.

Es wurde das Reaktionsgemisch: 8,7 g $JMgCH_3$ und 7,5 g Campher bei zwei verschiedenen Temperaturen 10 Stunden sich selbst überlassen, die Resultate waren folgende:

a) Reaktionstemperatur 0°.

I.	77,8 ccm (norm.)	CH_4 = 0,0563 g CH_4,	dies entspricht	7,12 %	Enol.
II.	72,5 ccm „	CH_4 = 0,0524 g CH_4,	„ „	6,6 „	„
			Mittel	6,85 „	„

b) Reaktionstemperatur 20° (Versuch b) aus Abschnitt 3).

I.	151,2 ccm (norm.)	CH_4 = 0,1093 g CH_4,	dies entspricht	13,8 %	Enol.
II.	173,7 ccm „	CH_4 = 0,1256 g CH_4,	„ „	15,9 „	„
			Mittel	14,9 „	„

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

167. Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure.

Von

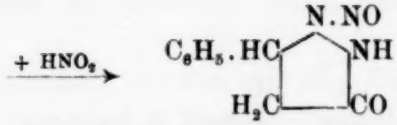
Theodor Curtius und **Paul Alfred Bleicher.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1923.)

Untersuchungen von Ernst Muckermann[1]) haben das überraschende Ergebnis gezeitigt, daß die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Zimtsäure- und Crotonsäureester wohl zu den Hydraziden $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH_2$, Zimtsäurehydrazid, und $CH_3.CH:CH.CO.NH.NH_2$, Crotonsäurehydrazid, führt, daß jedoch die darauf folgende Behandlung mit salpetriger Säure nicht in normaler Weise die entsprechenden Azide $C_6H_5.CH:CH.CO.N_3$, Zimtsäureazid, und $CH_3.CH:CH.CO.N_3$, Crotonsäureazid, liefert, sondern daß sich unter Ringschluß ein Körper bildete, der als 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon erkannt wurde:

$C_6H_5.CH:CH.COOC_2H_5 \xrightarrow{+ N_2H_4} C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH_2$

Zimtsäureester — Hydrazid



1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon

[1]) Ber. 42, 3449 (1909); dies. Journ. [2] 83, 513—40 (1911); Habilitationsschrift Ernst Muckermann, Über die Bildung von Nitrosopyrazolidonen und Pyrazolonen aus Hydraziden ungesättigter Säuren. Heidelberg 1908. Druck von Rössler & Herbert.

Wir haben unsere Untersuchungen auf die m-Nitrozimtsäure ausgedehnt.[1])

Aus dem Äthylester derselben entsteht mit Hydrazinhydrat m-Nitrozimtsäurehydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH_2$. Im Verlaufe der Reaktion wurde aber in kleinen Mengen noch ein zweiter Körper gefunden, der sich ebenfalls als primäres Hydrazid einer Nitrozimtsäure erwies aber wesentlich andere Eigenschaften besaß. Mit den isomeren o- und p-Nitrohydraziden, die zum Vergleich hergestellt wurden, war er nicht identisch. Er erwies sich vielmehr, wie Th. Curtius und E. Kenngott neuerdings gefunden haben[2]), als ein zweites isomeres m-Nitrozimtsäurehydrazid, und zwar als dasjenige, welches mit Salpetrigsäure ein echtes Azid zu geben imstande ist.

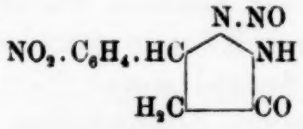
Das bei weitem in der Hauptmenge erhaltene, von uns untersuchte m-Nitrozimtsäurehydrazid ist ein in gelben Blättchen prachtvoll aus Wasser krystallisierender Körper. Mit Salzsäure liefert es leicht das beständige Chlorhydrat, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH_2.HCl$. Auf Zugabe von Benzaldehyd zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt die Benzalverbindung $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$ in gelben Flocken aus. Mit Acetessigester liefert das m-Nitrozimtsäurehydrazid die entsprechende Acetessigesterverbindung $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.N:C\begin{matrix}CH_3\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$. Benzoylchlorid gibt das Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$. Phenylsenföl lagert sich in alkoholischer Lösung unter Bildung von m-Nitrocinnamyl-phenyl-thiosemicarbazid, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, an. Das Dihydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2$, wurde in guter Ausbeute durch Verkochen des primären Hydrazids in Alkohol mit Jod und Bicarbonat gewonnen.

---

[1]) P. A. Bleicher, „Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

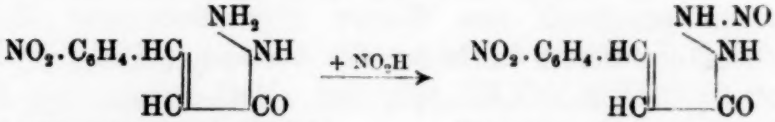
[2]) Vgl. die folgende Abhandlung: Über das Azid der m-Nitrozimtsäure.

Läßt man auf das Chlorhydrat des m-Nitrozimtsäurehydrazids Nitrit oder auf das Hydrazid unter Zugabe von Nitrit Salzsäure einwirken, so scheidet sich sofort ein krystalliner Körper aus, der sich als 1-Nitroso-5-meta-nitrophenyl-3-pyrazolidon:

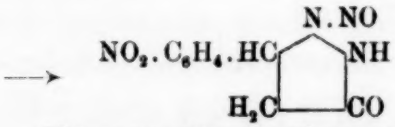


erwies. Dieser Körper bildet das Analogon zu dem von Muckermann[1]) untersuchten 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon. Die theoretischen Möglichkeiten, welche zur Bildung dieses Pyrazolidons an Stelle des erwarteten Azids führen, hat Muckermann so ausführlich dargelegt, daß eine Wiederholung derselben in bezug auf das von uns untersuchte Nitroderivat überflüssig erscheint.

Die Reaktion erfolgt im Sinne des Schemas:



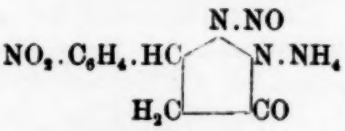
m-Nitrozimtsäurehydrazid — Nitroso-m-nitrozimtsäurehydrazid



Nitroso-m-nitrophenyl-pyrazolidon

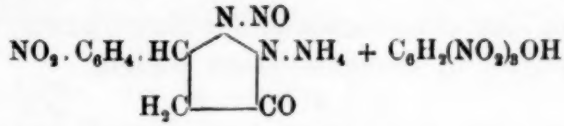
Dieses Nitrosopyrazolidon verhält sich wie eine echte Nitrosoverbindung. Es spaltet schon beim Kochen mit Wasser oder Alkohol salpetrige Säure ab; ebenso beim Kochen mit verdünnten Säuren. Es besitzt den Charakter einer einbasischen Säure, ist in verdünntem Ammoniak und Natronlauge schon in der Kälte leicht löslich und liefert eine Reihe wohlcharakterisierter Salze und Verbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Imidogruppe ersetzt ist.

Durch Lösen in Ammonsalz erhält man das beständige Ammonsalz:

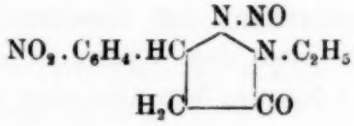


[1]) Dies. Journ. [2] 83, 518 (1911).

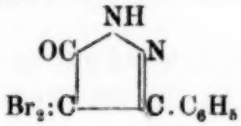
und durch Umsatz des letzteren mit Silbernitrat das entsprechend orangegefärbte, am Licht zersetzliche Silbersalz. Mit Bariumchlorid entsteht aus dem Ammonsalz das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende, schwach gelbe Bariumsalz. Durch Zusatz von Pikrinsäure zu der absolut alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes entsteht das Pikrat:



Durch Umsetzung des Silbersalzes in absolut ätherischer Lösung mit Jodäthyl bildet sich die schön krystallisierende, am Licht nachdunkelnde Äthylverbindung:

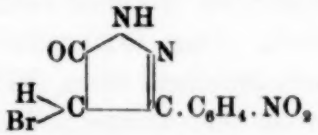


Durch Einwirkung von Brom und Eisessig auf 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon erhielt Muckermann das 3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon:



Das Monobromderivat in reinem Zustande zu erhalten, gelang ihm nicht.[1])

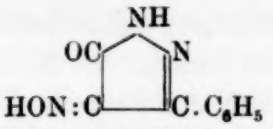
Wir erhielten, indem wir Brom auf 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon in Eisessig einwirken ließen, das Dibrompyrazolon überhaupt nicht; es trat nur 1 Brom ein unter Bildung des 3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolons:



Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure gelangte aber Muckermann ebenfalls von dem Pyrazolidon zum Pyrazolonring.[2]) Es entstand das:

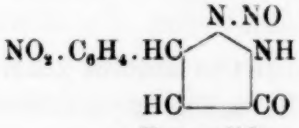
---

[1]) Dies. Journ. [2] 83, 536 (1911).
[2]) Dies. Journ. [2] 83, 522—523 (1911).

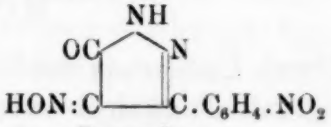


3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir aus dem analogen 1-Nitroso-5-meta-nitrophenyl-3-pyrazolidon das entsprechende 3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon in orangefarbenen Nadeln:



Pyrazolidon



Pyrazolon

Wir haben aber gefunden, daß dieselbe Umlagerung des Pyrazolidonringes in den des Pyrazolons bereits beim längeren Kochen des 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidons in Alkohol mit viel besserer Ausbeute ohne jeden Zusatz von Säure vor sich geht.

Beschreibung der Versuche.

m-Nitrozimtsäurehydrazid,
$NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH_2$.

40 g m-Nitrozimtsäure-äthylester werden in 40 ccm absolutem Alkohol mit 19 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade 20—30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Schon beim Lösen des Esters in Alkohol tritt eine Gelbfärbung ein. Das dickflüssige Reaktionsprodukt bleibt im Vakuum über Schwefelsäure, bis es zu einem festen, gelben Krystallkuchen erstarrt, der mit 10 ccm absolutem Alkohol verrieben und mit Alkohol nachgewaschen wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 107°. Erhalten 30,7 g, entsprechend etwa 82% der Theorie. Wird das Rohprodukt in 30 ccm warmem Wasser verrieben, so tritt bis auf einen geringen Rückstand Lösung ein. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach längerer Zeit in hellgelben, anisotropen, zerbrechlichen, wenig regelmäßig begrenzten Blättchen ein Produkt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol unverändert bei 139° schmilzt.

Das so erhaltene m-Nitrozimtsäurehydrazid ist wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, löst sich aber in beiden Mitteln in der Wärme spielend. In Äther ist es sehr schwer löslich.

Der geringe Rückstand (2 g) schmolz bei 197° und krystallisierte in hellgelben Nadeln aus heißem Alkohol. Der Schmelzpunkt blieb nach zweimaligem Krystallisieren unverändert bei 198°.

Beide Produkte, die in Lösung und Krystallisation sich gegen Alkohol und Wasser ganz verschieden verhalten, zeigen die charakteristischen Eigenschaften der primären Hydrazide. Das Hydrazid, Schmp. 198°, bildet lange seideglänzende, schön ausgebildete Nadeln mit scheinbar geradlinigem Bruch zur Längsachse; anisotrop.

m-Nitrozimtsäurehydrazid, Schmp. 139°. I.

0,2191 g gaben 0,4178 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.
0,1559 g „ 27,3 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,1690 g „ 30,1 ccm N bei 20° „ 760 mm.
0,1036 g „ 18,4 ccm N bei 15,5° und 760 mm.

Hydrazid aus dem Rückstand, Schmp. 198°. II.

0,1055 g gaben 0,2013 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
0,0677 g „ 11,9 ccm N bei 20° und 752 mm.
0,1282 g „ 23,2 ccm N bei 20° „ 755 mm.

	Berechnet für $C_9H_9O_3N_3$ (Mol. 207,15):	Gefunden: I.			II.		
C	52,16	52,02			52,06 %		
H	4,38	4,54			4,51 „		
N	20,29	20,08	20,28	20,65	20,21	20,46 %	

m-Nitrozimtsäuredihydrazid, I,

$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.NH.CO.CH{:}CH.C_6H_4.NO_2$.

Zu 4,4 g Hydrazid, die mit 4 g $NaHCO_3$ in 20 ccm Alkohol verrieben werden, wird 5 g Jod in kleinen Mengen in der Kälte gesetzt. Es tritt zunächst stürmische Gasentwicklung unter Erwärmung ein, die man durch Abkühlung mäßigt. Später wird die Reaktion durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt, bis die Jodfarbe annähernd verschwunden ist. Läßt man das Reaktionsprodukt über Nacht stehen, so setzt sich die Krystallmasse vollständig ab und die Jodfarbe ist verschwunden. Mit Wasser ausgekocht und mit

Alkohol und Äther gewaschen, bleiben 2,1 g einer schwachgelben Substanz, die bei 279° unter Zersetzung schmilzt. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in prismatischen Nädelchen.

m-Nitrozimtsäuredihydrazid ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform selbst in der Siedehitze äußerst wenig löslich.

0,1035 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6N_4$ (Mol. 382,24):		Gefunden:
N	14,66	14,72 %.

Salzsaures m-Nitrozimtsäurehydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.NH_2.HCl$.

20 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 200 ccm heißem Alkohol gelöst. In diese Lösung leitet man eine halbe Stunde unter Kühlung einen trockenen Strom von Salzsäuregas ein. Es fallen sofort krümelige Flocken des schwach gelben Chlorhydrats aus. Nach ein- bis zweistündigem Stehenlassen wird die Krystallmasse abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Es verblieben 22 g, die unter Zersetzung bei 212° schmelzen. Das Chlorhydrat ist in Wasser und in heißem Alkohol leicht löslich, nicht hygroskopisch und längere Zeit haltbar. Es erscheint in dicken, zusammengewachsenen anisotropen Täfelchen. Die Löslichkeit in Äther ist sehr gering.

0,6357 g gaben 0,3700 g AgCl.
0,3711 g „ 0,2151 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_3Cl$ (Mol. 243,61):		Gefunden:	
Cl	14,56	14,4	14,33 %.

Benzal-m-Nitrozimtsäurehydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

5 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 250 ccm Wasser unter HCl-Zusatz gelöst. Die Lösung wird nach tropfenweisem Zusatz von Benzaldehyd etwa 3 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgearbeitet. Es scheidet sich die schwach gelbe Benzalverbindung flockig in berechneter Menge aus (7,1 g). Der Körper wird zweimal aus absolutem Alkohol krystallisiert. Winzige Nädelchen vom Schmp. 206,5°.

Die Benzalverbindung ist leicht löslich in absolutem Alkohol, nahezu unlöslich in Äther und Wasser.

0,1689 g gaben 0,4052 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
0,1557 g „ 19,3 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3N_3$ (Mol. 295,21):		Gefunden:
C	65,06	65,45 %
H	4,44	5,51 „
N	14,24	14,19 „ .

Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

3 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 12 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst. In die Lösung wird zuerst in der Wärme, dann unter Kühlen HCl-Gas eingeleitet, das entstehende HCl-Salz in der Kälte abgesaugt und dann wieder in Wasser gelöst. Zu der Lösung werden unter Schütteln 2 g Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Nach kurzem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Erhalten 3,4 g. Aus Alkohol krystallisiert die Benzoylverbindung in langgestreckten, rechtwinklig begrenzten großen anisotropen Prismen, die bei 185,5° schmelzen.

0,1658 g gaben 19,6 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N_3$ (Mol. 311,2):		Gefunden:
N	13,50	13,55 % .

Acetessigester-m-nitrozimtsäurehydrazid,

$$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.N{:}C\begin{matrix}CH_3\\CH_2.COO.C_2H_5\end{matrix}.$$

3 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 15 g Acetessigester auf dem Wasserbade 20 Minuten erwärmt. Nach zweitägigem Stehen unter öfterem Reiben mit dem Glasstab erstarrt das Gemisch in filzigen weißen Nadeln, die bei 67,5° schmelzen. Die Substanz wird mit äußerst wenig Alkohol und Äther nachgewaschen. Erhalten 0,6 g. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Nach Einengen der Mutterlauge ergab sich noch eine weitere Krystallisation.

0,1620 g (Rohprodukt) gaben 17,8 ccm N bei 14° und 752,2 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5N_3$ (Mol. 319,25):		Gefunden:
N	13,14	12,73 % .

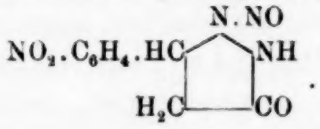
m-Nitrocinnamyl-phenyl-thiosemicarbazid,
$NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

3,1 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 15 ccm absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst und mit 2 g Phenylsenföl in 5 ccm Alkohol versetzt, worauf man kürzere Zeit gelinde erwärmt. Nach eintägigem Stehen erstarrt die Masse in schwach gelben Tafeln von unregelmäßigem Bruch. Das mit Alkohol und Äther nachgewaschene Rohprodukt (4 g) wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 147°. Der Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Wasser.

0,2087 g gaben 30,0 ccm N bei 17° und 753,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_4S$ (Mol. 342,28):		Gefunden:
N	16,37	16,45 %.

1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon,



4,8 g m-Nitrozimtsäurehydrazid-chlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst und unter guter Eis–Kochsalzkühlung mit der berechneten Menge Nitrit (in 30 ccm Wasser gelöst) unter vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz diazotiert. Schon die ersten Tropfen der Nitritlösung scheiden einen flockigen Niederschlag ab. Nach weiterem Zusatz der Nitritlösung vermehrt sich der hellgelbe Niederschlag schnell. Sobald salpetrige Säure nachweisbar, läßt man die Lösung noch kurze Zeit kalt stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete, ganz schwach gelbe Krystallmasse schmilzt bei 107—108° unter Zersetzen. Erhalten 3,9 g. Der Körper ist in verdünnter Natronlauge oder Ammoniak in der Kälte löslich und wird durch verdünnte Säuren auch aus der abgekühlten Lösung harzig wieder abgeschieden. Beim Erhitzen in Wasser schäumt das Produkt lebhaft auf unter Entwicklung brauner Dämpfe. Die Lösung färbt sich braun und scheidet harzige Massen aus, die mit dem Ausgangsstoff nicht identisch sind. In siedendem Alkohol tritt eine analoge Zersetzung ein.

Wenn man dagegen die fein gepulverte Substanz in den siedenden Alkohol einträgt und nach sofortigem Filtrieren,

ohne weiter zu erhitzen, erkalten läßt, erhält man sie krystallin von unverändertem Schmp. 108°.

1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon bildet gelbe, feine prismatische Täfelchen vom Schmp. 108°, in Äther fast unlöslich.

0,1541 g gaben 31,5 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_4N_4$ (Mol. 236,15):		Gefunden:
C	45,75	46,03 %
H	3,41	3,99 „
N	23,73	23,71 „ .

Ammoniumsalz. 2,5 g Nitrosopyrazolidon werden mit 10 ccm Wasser verrieben und mit 7 ccm 10prozent. Ammoniak versetzt. Es tritt sofort Lösung ein. Die schwach gelbbraune Flüssigkeit wird filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure 1—2 Tage stehen gelassen. Es scheidet sich ein dunkelgelb bis braun gefärbter Rückstand ab. Die vollständig getrocknete und gepulverte Substanz wird vorsichtig aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich das Ammonsalz in bräunlichen, schönen anisotropen, meist rechtwinklig begrenzten Tafeln vom Schmp. 146° abscheidet. Erhalten 2,7 g.

0,1224 g gaben 29,75 ccm N bei 16° und 753,6 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_5O_4$ (Mol. 253,2):		Gefunden:
N	27,67	27,59 % .

Silbersalz. 5,1 g des Ammoniumsalzes werden in 150 ccm Wasser gelöst und filtriert. Dazu werden 3,4 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser langsam hinzugegeben. Das Silbersalz fällt in schwach orange gefärbten, sich zusammenballenden Flocken aus. Es wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Salz dunkelt am Licht nach. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bleiben 5,4 g. Das Salz verbrennt, ohne besonders zu verpuffen. Im Kapillarrohr färbt es sich bei 120° braun, wird bei 130° schwarz und schmilzt unter Zersetzung bei 134—135°.

Die Analysen ergeben einen zu geringen Silbergehalt, wie dies oft bei den Silbersalzen nicht eigentlicher Carbonsäuren der Fall ist.

0,1330 g gaben geglüht 0,0378 g Ag.
0,2832 g „ „ 0,0800 g Ag.

Berechnet für $C_9H_7O_4N_4Ag$ (Mol. 343,0):		Gefunden:	
Ag	31,4	28,42	28,25 % .

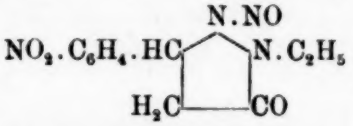
Bariumsalz. 2,5 g des Ammoniumsalzes werden in 100 ccm Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit 1,2 g Bariumchlorid (in 20 ccm Wasser gelöst) versetzt. Es setzt sich sofort ein aus schwach gelblichen, winzigen Täfelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz verglimmt auf dem Platinblech unter lebhaftem Funkensprühen ohne zu schmelzen. Im Kapillarrohr sintert das Salz bei 260°, färbt sich zunächst braun und verkohlt bei 300°.

0,7066 g gaben 0,2605 g $BaSO_4$.
0,4256 g „ 0,1568 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_8N_8Ba, H_2O$ (Mol. 625,67):	Gefunden:	
Ba 21,96	21,70	21,68 %.

Versetzt man die Lösung des Ammonsalzes mit $FeCl_3$, so scheidet sich ein rotbraunes Eisensalz aus. Kupfersulfat fällt ein blaugrünes Kupfersalz. Beide Salze wurden nicht weiter untersucht.

1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon,



3,4 g Silbersalz werden mit 2 g Jodäthyl in 50 ccm absolutem Äther 5 Stunden unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Dann wird das Gemisch von Jodsilber und der entstandenen Äthylverbindung abgenutscht und mit Äther ausgewaschen. Man kocht zunächst mit 50 ccm absolutem Alkohol, dann noch zweimal mit je 20 ccm absolutem Alkohol aus. Aus den Filtraten schieden sich 2 g schwach graue Krystallmassen vom Schmp. 168° ab.

Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man das 1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon in lang rechteckigen Tafeln von demselben Schmelzpunkt. Es ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol oder in Äther wenig löslich.

0,1441 g gaben 26,65 ccm N bei 16° und 753,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_4$ (Mol. 264,2):	Gefunden:
N 21,21	21,27 %.

Additionsprodukt von Pikrinsäure an das Ammonsalz des 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidons.

Gibt man eine Lösung von 1,2 g Ammonsalz zu einer solchen von 1,5 g Pikrinsäure in 25 ccm Alkohol, so scheiden sich nach eintägigem Stehen hellgelbe Krystalle dieser Pikrinsäureverbindung aus. Abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen schmilzt die Substanz bei 107—108°. Durch Umkrystallisation aus Alkohol oder aus Wasser wird der Schmelzpunkt nicht verändert. Erhalten 1,2 g.

Aus der Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehen noch beträchtliche Mengen ab. Das Pikrat bildet gelbe, tafelförmige Krystalle.

0,1715 g gaben 35,6 ccm N bei 20,5° und 748,6 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_{11}N_8$ (Mol. 482,27):	Gefunden:
N 23,24	23,23 %.

3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon. 2,5 g 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon werden feingepulvert in 20 ccm Eisessig, der bis zum Beginn der Krystallausscheidung gekühlt ist, eingetragen. Unter weiterer guter Kühlung werden 2,5 g Brom, in 5 ccm Eisessig gelöst, unter Rühren allmählich zugegeben. Die Mischung erstarrt unter langsamer Entwicklung von Stickoxyden zu einem dichten Krystallbrei, der abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Erhalten 1,2 g.

3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon krystallisiert aus 40 ccm 66 prozent. Alkohol in großen gelben, anisotropen Tafeln, welche bei 188° unscharf schmelzen. Durch Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt nicht verändert.

0,1568 g gaben (nach Carius) 0,1052 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_6O_3N_3Br$ (Mol. 284,04):	Gefunden:
Br 28,13	28,55 %.

3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon. 2 g 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon wurden mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (14,3 %) bis zur Lösung gekocht. Unter Aufschäumen nimmt die Flüssigkeit einen orangefarbenen Ton an. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der heiß filtrierten Lösung Büschel dunkelorange gefärbter Nadeln aus, die bei 217° schmelzen. Der Schmelzpunkt veränderte

sich nicht durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Erhalten 0,5 g.

Der gleiche Körper wird gewonnen, wenn man 3 g Pyrazolidon längere Zeit in 60 ccm absolutem Alkohol ohne Zusatz von Schwefelsäure kocht. Schmp. 217°. Erhalten 2 g. Der Mischschmelzpunkt beider Produkte war der gleiche.

3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, orangefarbenen, seidigen Nadeln und ist im Gegensatz zum 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon äußerst beständig. Es löst sich in Natronlauge und Ammoniak bei gelindem Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung die unzersetzte Verbindung in orangegelben Flocken wieder aus.

Benzalverbindung des m-Nitrozimtsäurehydrazids II vom Schmp. 198°.

Diese Benzalverbindung wurde aus dem in kleinen Mengen neben dem eigentlichen m-Nitrozimtsäurehydrazid I vom Schmp. 139° entstandenen Hydrazid II vom Schmp. 198° unter den gleichen Bedingungen gefällt. Sie bildete winzige anisotrope Prismen und schmolz bei 184°, während die des Hydrazids I bei 206,5° schmilzt.

Salzsaures Salz des m-Nitrozimtsäurehydrazids II vom Schmp. 198°.

0,2 g desselben Hydrazids vom Schmp. 198° wurden in absolutem Alkohol gelöst. Leitet man in diese Lösung trockenes HCl-Gas ein, oder versetzt sie mit dem gleichen Volumen trockener ätherischer Salzsäure, so fällt unter Selbsterwärmung das salzsaure Salz dieses Hydrazids II krystallinisch aus. Dieses Salz bildet farblose, fein verschlungene anisotrope Fäden vom Schmp. 256° unter Zersetzung, während das Chlorhydrat des Hydrazids I aus dicken, zusammengewachsenen Täfelchen besteht und bei 212° schmilzt.

3,185 mg gaben 0,4 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_3O_3Cl$ (Mol. 243):		Gefunden:
N	17,28	17,05 %.

168. Über das Azid der m-Nitrozimtsäure.

Von

Theodor Curtius und **Erwin Kenngott.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1923.)

Th. Curtius und P. A. Bleicher[1]) haben aus m-Nitrozimtsäure und Hydrazinhydrat zwei m-Nitrozimtsäurehydrazide von der Zusammensetzung $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.NH_2$ erhalten, und zwar bei weitem in der Hauptmenge ein Hydrazid (I) vom Schmp. 139°, und daneben ein isomeres Hydrazid (II) vom Schmp. 198°. Das Hyrazid (I) lieferte mit salpetriger Säure analog den Untersuchungen von E. Muckermann[2]) über das Zimtsäurehydrazid sofort unter Ringschluß 1-Nitro-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon, welches dann nach allen Richtungen weiter untersucht wurde.

Wir haben nun das in geringer Menge bei dieser Reaktion entstehende m-Nitrozimtsäurehydrazid (II) ebenfalls auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht und gefunden, daß aus demselben in der Tat das echte Azid der m-Nitrozimtsäure erhalten wird. Von diesem Hydrazid (II) ausgehend konnten wir über das bisher nicht darstellbare m-Nitrozimtsäureazid den Abbau der m-Nitrozimtsäure zum m-Nitrophenylacetaldehyd durchführen, indem wir aus dem Azid zunächst das von R. A. Weermann[3]) auf anderem Wege schon erhaltene Urethan, $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.NH.COOCH_3$, gewannen. Dieses lieferte bei der Hydrolyse m-Nitrophenylacetaldehyd. Der Prozeß vollzieht sich nach dem Bilde:

---

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung von Th. Curtius u. P. A. Bleicher, Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure.

[2]) Dies. Journ. [2] **83**, 513 (1911).

[3]) R. A. Weermann, Chem. Zentralbl. II, 1894 (1913); Ann. Chem. **401**, 16 (1913).

I. $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.NH.NH_2$ → $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.N_3$
m-Nitrozimtsäurehydrazid (II), Schmp. 198° — m-Nitrozimtsäureazid

$\xrightarrow{+ CH_3OH}$ $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.NH.COOCH_3$,
Methylurethan

II. $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.NH.COOCH_3 + 2H_2O$
Urethan

$= NO_2.C_6H_4.CH_2.CHO + CO_2 + NH_3 + CH_3OH$.
m-Nitrophenylacetaldehyd

Beschreibung der Versuche.

m-Nitrozimtsäureazid, $NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.N_3$.

Die Angaben von Th. Curtius und P. A. Bleicher[1]) über die Darstellung des m-Nitrozimtsäurehydrazids (II) haben wir unter Verbesserung der Ausbeute dahin abgeändert, daß m-Nitrozimtsäureester mit wasserfreiem Hydrazin bei Zimmertemperatur bis zur Lösung geschüttelt wurde. Das erhaltene Gemisch der beiden Hydrazide (I) und (II) wurde, wie von Th. Curtius und P. A. Bleicher beschrieben, getrennt. Das Hydrazid (II), Schmp. 198°, bleibt in warmem Wasser unlöslich zurück.

Zur Darstellung des Azids wurden 1 g Hydrazid (II) in warmem Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und 0,6 g Natriumnitrit in wäßriger Lösung zugegeben. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ohne Gasentwicklung ein flockiger, farbloser Körper aus, der beim Schütteln in die Ätherlösung geht. Aus letzterer krystallisiert das Azid in farblosen Rhomben, die bei 117—118° unter Gasentwicklung schmelzen und auf dem Spatel verpuffen. Ausbeute 0,8 g = 75,9% der Theorie. Das Azid ist unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, löslich in Chloroform und Äther. Nach dem Erwärmen mit Alkali und nachherigem Ansäuern wird Stickwasserstoff abgespalten. Im Rückstand verbleiben feine Nadeln der m-Nitrozimtsäure vom Schmp. 196°. Das Azid der m-Nitrozimtsäure ist sehr beständig. Zweckmäßig nimmt man das Azid bei der Dar-

---

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

stellung nicht mit Äther auf, sondern saugt ab und wäscht mit Eiswasser aus. Auch aus dem von Th. Curtius und P. A. Bleicher schon beschriebenen Chlorhydrat des Hydrazids (II) wird derselbe Körper durch Nitritlösung gefällt.

Beweise für die normale Konstitution des m-Nitrozimtsäureazids.

Harnstoffderivat durch Einwirkung von p-Toluidin auf das Azid,

$$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.NH\diagdown\!\diagup CO.$$
$$H_3C.C_6H_4.HN\diagup$$

Das Azid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge p-Toluidin auf dem Wasserbade erwärmt:

$$\underset{\text{Azid}}{NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.N_3} + \underset{\text{p-Toluidin}}{H_2N.C_6H_4.CH_3} = \begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.HN\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO \\ CH_3.C_6H_4.HN\diagup \end{matrix} + N_2.$$

Die Lösung färbt sich gelb und wird durch Wasser flockig gelb gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den m-Nitrozimtsäure-p-tolylharnstoff in feinen hellgelben, langen, büschelartig gruppierten, schwach anisotropen Nadeln vom Schmp. 213—214°.

2,110 mg gaben 0,259 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_3$ (297):		Gefunden:
N_3	14,17	14,07 %.

Verkochung des Azids mit Wasser.

Digeriert man m-Nitrozimtsäureazid längere Zeit mit Wasser, so erhält man unter N_2- und CO_2-Entwicklung einen nahezu farblosen Körper vom Schmp. 186°, wahrscheinlich einen Harnstoff, der noch nicht weiter untersucht wurde.

Verkochung des Azids mit Methylalkohol.

Methylurethan der m-Nitrozimtsäure,

$NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.NH.COOCH_3$.

1 g Azid wurde mit 40 ccm absolutem Methylalkohol 4 Stunden am Verdrängungsapparat verkocht. Es hatten sich

70 ccm Stickstoff abgespalten. Die alkoholische Lösung wird eingeengt; das Urethan wurde mit etwas Wasser als citronengelber Körper ausgefällt. Erhalten 0,7 g = 68,7 % der Theorie.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Urethan in gelben, an den Enden zugespitzten anisotropen Nadeln vom Schmp. 140°. Das Urethan stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von R. A. Weermann[1]) dargestellten überein.

I. 3,492 mg gaben 0,360 ccm N bei 19° und 751 mm.
II. 3,970 mg „ 0,400 ccm N bei 18° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_4$ (222):	Gefunden: I.	II.
N_2	12,61	11,91	11,70 %.

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte aus dem Urethan m-Nitrophenylacetaldehyd[1]) in geringer Menge isoliert werden. Da derselbe mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist und leicht Verharzung erleidet, verdünnt man zweckmäßig die Lösung des hydrolysierten Urethans mit viel Wasser, fügt Natriumacetat zu und versetzt mit m-Nitrobenzhydrazid, in wenig heißem Alkohol gelöst, unter Umschütteln. Allmählich scheidet sich das Kondensationsprodukt des Aldehyds mit m-Nitrobenzhydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$, als farbloser Niederschlag aus.

2,836 mg gaben 0,411 ccm N bei 17° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_5$ (328):	Gefunden:
N_2	17,07	16,96 %.

Dasselbe krystallisiert in winzigen Stäbchen, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert bei 173° schmelzen.

Eine Umwandlung der beiden m-Nitrozimtsäurehydrazide (I) und (II) ineinander konnte weder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, noch durch Erwärmen in alkoholischer Lösung, noch unter Druck erzielt werden.

[1]) R. A. Weermann, a. a. O.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

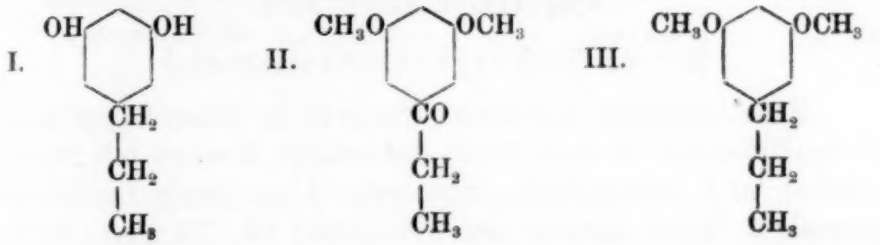
Die Synthese des Metadimethoxyphenyläthyl- und -methylketons.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 11. Oktober 1923.)

Aus Evernia divaricata hatte O. Hesse[1]) ein neues Phenol isoliert, das er Divarin nannte und dem er die folgende Konstitutionsformel (I) zuerteilte:



Vor kurzem teilte ich[2]) die Synthese des Metadimethoxyphenyläthylketons (II) aus Metadimethoxybenzoylchlorid und Zinkäthyljodid, sowie dessen Reduktion zum Dimethyldivarin (III) mit. Für die Weiterführung der Arbeit bedurfte es einer Synthese, die bessere Ausbeuten lieferte. Zu diesem Zwecke kondensierte ich Metadimethoxybenzoesäuremethylester nach der Claisenschen Methode mit essigsaurem Äthyl bei Gegenwart von metallischem Natrium und erhielt so den Metadimethoxybenzoylessigester. Diese Verbindung wurde mit Natriumalkoholat und Jodmethyl in Metadimethoxymethylbenzoylessigester übergeführt. Erhitzt man letztere Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht in guter Ausbeute das

[1]) Dies. Journ. [2] **83**, 42 (1911).
[2]) Dies. Journ. [2] **103**, 391 (1922).

Metadimethoxyphenyläthylketon. Durch Ketonspaltung der Metadimethoxybenzoylessigsäure wurde das bisher unbekannte Metadimethoxyphenylmethylketon erhalten. Ich versuchte auch, aus dem vor einigen Jahren von mir[1]) dargestellten Metadimethoxybenzaldehyd direkt zum Dimethyldivarin zu gelangen, indem ich Metadimethoxybenzaldehyd nach der Perkinschen Reaktion mit propionsaurem Natrium in Gegenwart von Propionsäureanhydrid zu Metadimethoxy-α-methylzimtsäure kondensierte. Versuche, durch Kohlensäureabspaltung daraus das Metadimethoxypropenylbenzol zu gewinnen, schlugen fehl. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde aus dem Metadimethoxybenzaldehyd und Äthylmagnesiumjodid nach Grignard das Metadimethoxyphenyläthylcarbinol erhalten. Es gelang auch, durch überschüssiges Äthylmagnesiumjodid daraus unter Wasserabspaltung das Metadimethoxypropenylbenzol darzustellen; diese Verbindung polymerisierte sich aber sehr rasch.

Experimenteller Teil.

Metadimethoxybenzoylessigester.

Metadimethoxybenzoesäure wurde in der früher angegebenen Weise[1]) dargestellt und durch 8 stündiges Kochen mit Methylalkohol und Salzsäuregas verestert. Der durch Destillation gereinigte Ester siedete bei 279—280° (B. 772 mm). 54,6 g Ester wurden mit 25 g essigsaurem Äthyl und 6,7 g Natriumdraht 16 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Einleitung der Reaktion wurden 2 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt. Schließlich wurde die Reaktionsmasse mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich das Kondensationsprodukt ausschied. Der ätherische Auszug wurde zur Entfernung des darin gelösten Metadimethoxybenzoylessigesters öfter mit ganz verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, sämtliche alkalischen Auszüge angesäuert, mit der Hauptmenge vereinigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der bei der Reaktion durch Verseifung entstandenen

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 403 (1913).

Metadimethoxybenzoesäure zweimal mit konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ 25 g vakuumtrockenen Metadimethoxybenzoylessigester.

0,1535 g gaben 0,3475 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5$:		Gefunden:
C	61,90	61,73 %
H	6,34	6,44 „ .

Leicht lösliches, schwach gelb gefärbtes Öl, das zur weiteren Charakterisierung in ein Pyrazolonderivat übergeführt wurde.

1 g Ester wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren Lösung von 1 g Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Kondensationsprodukt aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 153—154° schmolz.

0,1534 g gaben 0,3860 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.
0,1386 g „ 12,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
C	68,91	68,57 %
H	5,40	5,49 „
N	9,45	9,59 „ .

Metadimethoxyphenyläthylketon.

13,7 g Metadimethoxybenzoylessigester wurden in 30 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und unter guter Kühlung mit einer kalten Lösung von 1,3 g Natrium in 30 ccm Alkohol versetzt. Hierauf wurde eine alkoholische Lösung von 40 g Jodmethyl hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der ölige Metadimethoxymethylbenzoylessigester wurde zur Ketonspaltung 13 Stunden lang am Rückflußkühler mit 25 prozent. Schwefelsäure (200 ccm) erwärmt. Hierauf wird die Reaktionsflüssigkeit mit Äther extrahiert, die Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit einer Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Öl

wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Sdp.$_{15}$ 170 bis 172° lag etwas höher[1]) als früher angegeben. Ausbeute 6,5 g. Farblose Nadeln aus Petroläther; Schmp. 34—35°.

0,1586 g gaben 0,3958 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	68,04	67,71 %
H	7,21	7,31 „ .

Das Keton liefert in essigsaurer Lösung mit Nitrophenylhydrazin ein schwer krystallisierendes Hydrazon. Besser zur Identifizierung eignet sich das Semicarbazon. 1 g Keton wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat- und 1,2 g Natriumacetat unter Rückfluß auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erwärmt. Das mit viel Wasser ausgeschiedene Semicarbazon wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 130–131°.

0,1640 g gaben 23,9 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3N_3$:		Gefunden:
N	16,7	16,6 % .

Metadimethoxyphenylmethylketon.

38 g Metadimethoxybenzoylessigester wurden mit 400 ccm 25 prozent. Schwefelsäure 9 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Keton wurde fraktioniert destilliert, wobei die Substanz in der Vorlage bald erstarrte. Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmp. 42—43°; Sdp.$_{10}$ 151—152°; Ausbeute 11,7 g.

0,1613 g gaben 0,3937 g CO_2 und 0,0980 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,66	66,52 %
H	6,66	6,74 „ .

Das Keton ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

Zur Charakterisierung der Verbindung eignet sich sehr das p-Nitrophenylhydrazon. 1 g des Ketons wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit einer essigsauren (20 ccm

[1]) A. a. O.

50 prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt und kurze Zeit erwärmt. Aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert bildet es rotgelbe Nadeln, Schmp. 157—158°.

0,1468 g gaben 17,3 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3O_4$:		Gefunden:
N	13,50	13,41 %.

Semicarbazon: Darstellung wie bei dem Äthylketon. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 186—187°.

0,1642 g gaben 25,2 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,7	17,46 %.

Metadimethoxyphenyläthylcarbinol.

Zu einer aus 75 g Jodäthyl, 12 g Magnesium und 200 ccm Äther dargestellten Grignardschen Lösung wurden unter Kühlung nach und nach eine ätherische Lösung (100 ccm) von 26,5 g Metadimethoxybenzaldehyd hinzugefügt. Die Lösung wurde noch 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Reaktionsmasse wurde ausgeäthert, zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit einer Natriumthiosulfatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das ölige Produkt wurde fraktioniert destilliert. $Sdp._{12}$ 170—171°. Ausbeute 23,6 g.

0,1660 g gaben 0,3978 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	65,34	65,36 %
H	7,92	7,97 „ .

Phenylurethanderivat: 1 g des sek. Alkohols wurden in 30 ccm Ligroin gelöst, mit 0,6 g Phenylisocyanat versetzt und eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Urethan in farblosen Blättchen aus, die aus heißem Ligroin umkrystallisiert wurden. Schmp. 86—87°.

0,1619 g gaben 6,45 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4N$:		Gefunden:
N	4,44	4,63 %.

Destilliert man bei der Grignardschen Synthese nach Beendigung der Einwirkung des Aldehyds auf die Äthyl-

magnesiumjodidlösung den Überschuß des Äthers ab, so tritt Wasserabspaltung ein und es entsteht das Metadimethoxypropenylbenzol. Nach dem Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert destilliert. Schon während der Destillation polymerisierte sich das anfangs flüssige Metadimethoxypropenylbenzol zu einem festen Produkt.

Metadimethoxy-α-methylzimtsäure.

8 g Metadimethoxybenzaldehyd, 12 g Propionsäureanhydrid und 4,5 g frisch entwässertes Natriumpropionat wurden 7 Stunden lang im Bombenrohre auf 150—160° erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids durch Wasserdampf wurde der Kolbenrückstand in verdünnter Sodalösung gelöst, von wenig schmierigen Körpern abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Die Säure wurde aus Benzol und Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 153—154°. Ausbeute 6,3 g.

0,1494 g gaben 0,3547 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	64,86	64,73 %
H	6,30	6,36 „ .

Zur Kohlensäureabspaltung wurde die Säure zunächst der Destillation unterworfen, wobei die Substanz fast unzersetzt übergeht. Desgleichen waren verschiedene Versuche, aus dem Calciumsalz der Säure durch trockene Destillation zum Metadimethoxypropenylbenzol zu gelangen, resultatlos, da nur ganz geringe Mengen eines Öles überdestillierten und der größte Teil der Substanz vollkommen verkohlte.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Über die Kondensation des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Von

A. E. Tschitschibabin und **P. A. Moschkin.**

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensationsversuche von Acetylen mit Ammoniak haben wir schon Anfang 1914 angefangen, und die ersten Ergebnisse wurden in der Abhandlung von Tschitschibabin: „Über die Synthese mit Hilfe des Acetylens" im Jahre 1915 veröffentlicht.[1]) Die ungünstigen Umstände der letzten Zeit verzögerten die ausführlichere Veröffentlichung der Resultate, und erst vor kurzem konnten wir an die gründliche Bearbeitung des seit längerer Zeit angesammelten experimentellen Materials herantreten.

Wie in der zitierten Abhandlung von Tschitschibabin schon angegeben wurde, veranlaßte uns die Bildung der kleinen Mengen von Aldehydammoniak bei der Kondensation des Acetylens mit Ammoniak eine tiefgehende Analogie zwischen Reaktionen des Acetylens einerseits und des Acetaldehyds andererseits anzunehmen. Diese Voraussetzung wurde bei eingehender Untersuchung der bei diesen Reaktionen erhaltenen Pyridinbasen völlig bestätigt.

In vorliegender Abhandlung beschreiben wir genauer die Resultate der Untersuchung der sich bei Acetylenkondensation bildenden Pyridinbasen.

Experimenteller Teil.

Die Kondensation wurde in einem mit Aluminiumoxyd gefüllten Verbrennungsrohr ausgeführt. Das Rohr wurde in

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 704 (1915).

einem hinreichend weiten Eisenrohr befestigt. Die Temperatur wurde mittels Thermometer gemessen, die in den Bohrungen des Eisenrohres steckten. Das Eisenrohr wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt.

Für Kondensationsreaktionen mit Acetylen sind die Eigenschaften der Kontaktsubstanz sehr wichtig. Als beste erwies sich Aluminiumoxyd, das durch Fällung heißer Lösungen von Aluminiumsalzen mit dem Ammoniak erhalten, sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen und erst bei 100°, dann bei 300 bis 400° entwässert wurde. Für unsere Kondensationszwecke gut geeignete Präparate von Aluminiumoxyd bilden halbdurchsichtige Körner, die beim leichten Drücken nicht in Pulver zerfallen. Ein geringer Gehalt an Eisenoxyd scheint die Kontaktwirkung nicht zu beeinträchtigen.

Acetylen und Ammoniak wurden gleichzeitig durch das mit Aluminiumoxyd beschickte Rohr durchgeleitet. Die Reaktion läßt sich schon bei etwa 350°, bei dem besten Kontakt sogar bei 300° nachweisen, bei 400–425° geht sie wesentlich schneller vor sich. Die Kondensation verläuft viel langsamer, als mit Aldehyden. Je nach der Qualität der Kontaktsubstanz konnten wir 20 bis 60 g des Kondensats erhalten. Das Kondensat wurde in einem Kühler verflüssigt und dann in einem Kolben gesammelt, an den sich eine Waschflasche mit Wasser und dann ein Gasometer anschloß. Beim langsamen Durchleiten der Gase wurde im Gasometer ein mit nichtleuchtender Flamme brennendes Gas gesammelt, das fast ausschließlich aus Wasserstoff bestand und höchstens Spuren von Acetylen enthielt.

Am Anfang ist das Kondensat fast farblos; mit der Zeit wird es immer dunkler. Wenn die Reaktion für längere Zeit unterbrochen wird, so färbt sich das Kondensat dann schon sehr dunkel. Meistens war es schon nach 3 Tagen nötig, das Aluminiumoxyd zu erneuern. Das verbrauchte Aluminiumoxyd kann nach vorsichtigem Glühen in einem Porzellantiegel wiederum als Kontaktsubstanz verwendet werden.

Wenn der Katalysator schlechter zu arbeiten anfing, bemerkte man im Kühler die Bildung von Aldehydammoniakkrystallen.

In verhältnismäßig großem Maßstab wurde die Reaktion von uns dreimal ausgeführt. Die zwei ersten Versuche dienten

uns zur Orientierung und zum Ausarbeiten der Untersuchungsmethoden.

Bei dem dritten Versuch wurden 682 g des Kondensats vom spez. Gew. 0,9354 bei 20° erhalten. Die Reaktion wurde bei 400—425° durchgeführt.

Das Kondensat wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die abgeschiedene Schicht von neutralen Produkten wurde abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert. Die neutralen Produkte wurden in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und das übrig bleibende grünliche Öl fraktioniert.

Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumnitritlösung versetzt. Dabei bildete sich eine kleine Menge von ölförmigen Nitrosaminen, die in Äther aufgenommen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurden. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl.

Die wäßrige Lösung wurde mit Ätznatron übersättigt und die ausgeschiedenen tertiären Basen mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde mit Pottasche gesättigt und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Bariumoxyd getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Neutrale Produkte. Bei der Destillation der neutralen Produkte wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	100—120° . . .	12,8 g	IV.	170—200° . . .	13,8 g
II.	120—140° . . .	16,5 g	V.	200—210° . . .	8,9 g
III.	140—170° . . .	14,9 g			

Außerdem bei vermindertem Druck (7—10 mm):

VI.	104—115° . . .	4,1 g	IX.	160—180° . . .	4,4 g
VII.	115—140° . . .	10,3 g	X.	180—210° . . .	18,2 g
VIII.	140—160° . . .	9,2 g	XI.	210—270° . . .	14,8 g

Im ganzen wurden an neutralen Produkten 127,9 g und eine kleine Menge eines dicken, hochsiedenden Harzes erhalten.

Die niedriger siedenden Fraktionen gaben mit Salzsäure und einem Fichtenspan nur eine schwache rote Färbung, dagegen färben die höheren Fraktionen den Fichtenspan intensiv.

Die Fraktionen I und II wurden mit trockenem Ätzkalipulver und mit Natriumamid bei 140—160° (Temperatur des Bades) behandelt. Dabei entwickelte sich Ammoniak und ein Teil des Produktes schied sich als dunkle, in Äther unlösliche

Masse aus; sie lieferte nach dem Waschen mit Äther und anschließender Behandlung mit Wasser ein dunkles Öl, das den Fichtenspan rot färbte. Doch siedete das Produkt in weiten Grenzen bis 270°, und es gelang nicht, auf diese Weise reines Pyrrol auszuscheiden.

Die höher siedenden Fraktionen schieden eine feste Substanz als fettige Schuppen von unangenehmem Geruch aus. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Äther und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Sie wurde aus Ligroin und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, und bildete flache Nadeln vom Schmp. 110—111°, die sogar mit Ligroindämpfen sehr flüchtig sind.

Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 16,7% N; ausführlicher wurde die Substanz bisher nicht untersucht.

Anscheinend wurde bei diesem Versuch der größte Teil des Pyrrols — wahrscheinlich durch die Einwirkung der Salzsäure — verändert, da bei einem der früheren Versuche die niedrig siedende neutrale Fraktion, die der Salzsäure nicht unterworfen war, nach der Behandlung mit Natriumamid usw. eine kleine Menge von Substanz gab, die den charakteristischen Geruch des Pyrrols hatte, bei 130—135° siedete, mit Fichtenspan und mit Isatin die dem Pyrrol eigentümlichen Färbungen aufwies und mit verdünnten Säuren ein amorphes rotes Pulver (Pyrrolrot) bildete.

Eine noch größere Menge der Substanz von den Eigenschaften des Pyrrols wurde aus dem Kondensationsprodukt von Acetylen mit Ammoniak bei Gegenwart von Eisenoxyd als Katalysator erhalten. Die Versuche, aus der Fraktion 140 bis 160° bei 7 mm das Indol auszuscheiden, ergaben auch Substanzen mit weiten Siedegrenzen, die jedenfalls eine intensive rote Färbung mit Fichtenspan zeigten.

Sekundäre Basen. Nach dem Abdampfen des Äthers aus den Lösungen der mit salpetriger Säure behandelten Produkte hinterblieben 37,4 g an ölförmigen Nitrosaminen, die bis jetzt noch nicht untersucht wurden.

Die Untersuchung der Pyridinbasen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die tertiären Basen der mehrmaligen fraktionierten Destillation mit De-

phlegmator unterworfen. Es wurden dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

I.	100—124°	0,8 g	VI.	160—170° . . .	6,1 g
II.	124—134°	82,2 g	VII.	170—180° . . .	40,2 g
III.	134—139°	36,6 g	VIII.	180—190° . . .	23,7 g
IV.	139—149°	99,2 g	IX.	190—200° . . .	40,2 g
V.	149—160°	12,6 g	X.	Rückstand . . .	6,8 g
				Summe	358,4 g

Außerdem noch höher siedende Fraktionen:

XI.	200—210°	13,5 g	XIII.	230—250° . . .	8,6 g
XII.	210—230°	21,3 g	XIV.	Höher siedendes .	21,9 g
				Summe	65,3 g

Die erste kleine Fraktion dieses Versuches wurde zusammen mit den niedrigsten Fraktionen der ersten zwei Versuche in Pikrate verwandelt, wobei die Menge der Pikrinsäure für Pyridin berechnet war. Die Pikrate wurden mehrmals der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol und aus Aceton unterworfen. Dabei zeigte es sich, daß man dann aus verhältnismäßig großen Mengen nur das charakteristische Pikrat des α-Picolins und eine ganz winzige Menge des Pikrats des γ-Picolins gewinnen konnte. Irgendein anderes Pikrat ließ sich nicht nachweisen. Bei Vergleichsversuchen an Gemischen von Pikraten der beiden Picoline mit ein wenig Pyridinpikrat gelang es uns immer, die charakteristischen Nadeln oder Prismen des Pyridinpikrats nachzuweisen, die dicker als die Nadeln des γ-Pikolinpikrats (und β-Collidinpikrats) sind und eine tiefere orange Farbe als γ-Picolinpikrat besitzen. Durch Auslesen dieser Krystalle und nachfolgendes Umkrystallisieren gelang es uns auch immer, das reine Pyridinpikrat vom Schmelzpunkt 164° zu isolieren.

Zur Trennung der Bestandteile der anderen niedrig siedenden Fraktionen benutzten wir von vornherein die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in alkoholischen Lösungen, wobei für das Umkrystallisieren der einzelnen Fällungen das Aceton gute Dienste leistete.

Die Basen wurden gewöhnlich in drei Fraktionen gefällt. Die für Picolin berechnete Menge der Pikrinsäure wurde in drei Portionen zugesetzt, und zwar zuerst 20—40%, dann

30—40% und schließlich 30—50%. Bei den Fraktionen, die eine größere Einheitlichkeit vermuten ließen, wurden die ersten Portionen größer gewählt.

Die erste Fällung lieferte gewöhnlich schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Aceton ein ganz einheitliches Pikrat. Aus der acetonischen Mutterlösung erhielt man dann beim Einengen ein Salzgemisch. Die zweite und die dritte Fällung gab beim langsamen Ausscheiden aus heißem Aceton gewöhnlich ein Gemisch von zwei Pikraten: große, schwere, orange Prismen, die einen charakteristischen Pleochroismus besitzen, und hellgelbe, seidenglänzende Nadeln. Diese Gemische werden wie folgt behandelt.

Zur abgesogenen und fast trockenen krystallinischen Masse, in der die Klumpen und Krystallaggregate möglichst vorsichtig mit dem Glasstab zerdrückt wurden, wurde Aceton zugesetzt und die Masse stark durchgeschüttelt. Die leichteren Nadeln ließen sich meistens mit Aceton abschlämmen, während die schweren orangeroten Prismen größtenteils leicht zu Boden fallen. Die beiden Teile wurden für sich aus Aceton umkrystallisiert und dabei meistens sofort in reinem Zustande erhalten. Wenn sich noch Gemische ausschieden, wurde das Abschlämmen wiederholt. Auf dieselbe Weise wurden auch die Krystallgemische aus den Acetonmutterlaugen behandelt.

Völlig rein schmelzen die orange Prismen bei 164° und bilden das Pikrat des α-Picolins. Bei langsamer Krystallisation aus heißem Aceton wird dieses Pikrat in Drusen oder derben prismatischen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Besonders charakteristisch ist sein schöner Pleochroismus. Das Aussehen dieser Krystalle ist so eigentümlich, daß man bei langsamem Krystallisieren, dort wo die Krystalle gut ausgebildet sind, sehr leicht einzelne Krystalle des Pikrats des α-Picolins unter der Masse anderer krystallinischer Pikrate unterscheiden kann.

Das reine Pikrat des γ-Picolins kann bei langsamem Krystallisieren aus heißem Aceton leicht in gelben, seidenglänzenden, zentimeterlangen Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats liegt bei 167°.

Aus Fraktionen II, III, IV und V gelang es, auf diese Weise 58—67% der Basen in Form reiner Pikrate zu erhalten.

Die Mutterlaugen der Pikrate wurden eingedampft und die ausgefällten Basen mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen und wiederum durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure getrennt. Die gesamte Menge der in reinem Zustande ausgeschiedenen Pikrate entspricht beinahe 80% der rohen Basen.

Die fortgesetzte Krystallisation der Mutterlaugen ließ die Anwesenheit irgendeines anderen Pikrats nicht erkennen. Nur aus Fraktion V konnten wir eine kleine Menge des unten beschriebenen Aldehydcollidinpikrats erhalten.

Die gesamte Menge der Picolinfraktionen beträgt etwa 30% des rohen Kondensats.

Für die Trennung der Basen aus den Kollidin-Fraktionen VI—X, die zusammen etwas mehr als 10% des rohen Kondensats ausmachen, haben wir anfänglich einige von anderen Forschern mitgeteilte Verfahren anzuwenden versucht.

So hat Mohler[1]) die Basen durch Versetzen ihrer salzsauren Lösungen mit gelbem Blutlaugensalz getrennt; und zwar hat er die Lösung von 1 Volumen der Basen in 2 Vol. starker Salzsäure mit einer 10prozentigen $K_4Fe(CN)_6$-Lösung fraktioniert gefällt. Zuerst fielen quadratische Tafeln und später kleine Prismen aus. Aus beiden Krystallformen wurden die Basen durch Alkalien abgeschieden. Unsere Versuche bestätigten jedoch diese Ergebnisse nicht. Die in dieser Weise erzeugten Niederschläge waren stets Gemische verschiedener Salze.

Knudsen[2]) hat angegeben, daß beim Versetzen der Basen aus Acetaldehydammoniak mit Pikrinsäure in Gegenwart von viel Wasser das Aldehydkollidin gefällt wird, während in den Mutterlaugen hauptsächlich ein anderes Kollidin (Trimethylpyridin) verbleibt. Auch bei genauem Innehalten der von Knudsen angegebenen Bedingungen erhielten wir immer nur Gemische von Pikraten.

Schließlich versuchten wir noch, die Basen durch fraktionierte Fällung mit Quecksilberchlorid als Quecksilberdoppelsalze zu trennen.[3]) Aber auch das war erfolglos.

---

[1]) Ber. 21, 1106 (1888). [2]) Ber. 28, 1759 (1895).

[3]) Vgl. Ladenburg, Ann. Chem. 247, 35 (1888); Ahrens, Ber. 29, 2996 (1896).

Somit wendeten wir uns auch in diesem Falle zur fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure; dabei zeigte sich, daß Essigester hier für eine gute Krystallisation der Pikrate geeigneter als Aceton war.

Die Trennung der Basen der Kollidinfraktionen mit Pikrinsäure wurde ebenfalls durch fraktionierte Fällung in alkoholischer Lösung in drei Portionen ausgeführt (erst 30—40%, dann 30% und schließlich der Rest). Die erste Fällung gab ein Pikrat, das schon durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigester in reinem Zustande erhalten werden konnte. Bei der zweiten Fällung wurde ein Gemisch von zweierlei Arten Krystalle erhalten, die beim langsamen Erkalten der Lösungen in Essigester sich als feine gelbe Nadeln und als dickere orangegelbe Prismen ausschieden. Die Prismen waren bei weitem nicht so groß und ihre orange Farbe war heller als beim α-Picolinpikrat. Ebenso, wie die Pikrate der beiden Picoline, konnten auch diese Pikrate durch Abschlämmen größtenteils abgeschieden werden. Die beiden Pikrate wurden dann einzeln aus Essigester umkrystallisiert, wobei sie gewöhnlich schon rein erhalten werden konnten. Die dritte Fällung enthielt meistens ein dickliches Öl, das erst bei langem Stehen krystallisierte.

Die aus den Mutterlaugen abgeschiedenen Basen wurden erneut der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen und dadurch die Ausbeute an reinen Pikraten verbessert.

Fraktion VI (160—170°) enthielt noch ziemlich viel Picoline. Daneben wurde etwas Aldehydkollidinpikrat abgeschieden.

Fraktion VII (170—180°), 25 g, wurde fraktioniert mit Pikrinsäure (20 g + 20 g + 10 g) gefällt.

Die erste Fällung gab, aus Essigester krystallisiert, ein Gemisch von gelber Nadelwatte und orangen Prismen. Nach der Trennung mittels Schlämmen und Umkrystallisieren wurden 8 g Prismen vom Schmp. 164,5° und ein wenig gelbe Nadeln vom Schmp. 148° erhalten. Die zweite Fällung gab auch ein Gemisch. Die gelben Nadeln vom Schmp. 148—149° (1 g) waren identisch mit den aus der ersten Fällung erhaltenen Nadeln. Die schwereren Nadeln schieden sich beim Umkrystallisieren aus Essigester als goldgelbe Nadeln vom Schmp. 141—142° aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren konnte man sie in

großen goldgelben Nadeln erhalten, welche an dem Licht bald braun wurden (3 g). Die dritte Fällung gab ein dickes, nur langsam erstarrendes Öl.

Die aus den Mutterlaugen ausgeschiedenen Basen (15 g) wurden nochmals mit Pikrinsäure fraktioniert gefällt (15 g + 10 g + 5 g), wobei die Ausbeute an den krystallisierten Pikraten noch ein wenig stieg.

VIII. Fraktion (180—190°). 9 g der Basen wurden in drei Portionen mit Pikrinsäure (6 g + 6 g + 6 g) gefällt.

Die erste Fällung gab nach dem oben beschriebenen Verfahren 5 g von gelben Nadeln vom Schmp. 148°. Die zweite und dritte Fällung gab schwer krystallisierbare Öle.

Beim Wiederholen des Versuches mit 15 g Basen wurden bei der ersten Fällung 4,8 g Nadeln vom Schmp. 148° erhalten. Bei der zweiten Fällung schied sich ein Gemisch von einer gelben Nadelwatte und orangen Nadeln aus. Die Watte gab beim Umkrystallisieren Nadeln vom Schmp. 148°. Die orangen Nadeln schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 134° (3 g). Die dritte Fällung gab ein nicht krystallisierbares Öl.

IX. Fraktion (190—200°). 5 g Basen wurden mit Pikrinsäure (3 g + 3 g + 4 g) gefällt. Die erste Fällung gab 3 g gelbe Nadeln vom Schmp. 148—149°, die anderen Fällungen unkrystallisierbare Öle.

Untersuchung der aus den Kollidinfraktionen ausgeschiedenen Pikrate. Aldehydkollidin. Das prismatische Salz vom Schmp. 164,5° erwies sich als das Pikrat des Aldehydkollidins. Durch langsame Krystallisation aus heißem Essigester konnte es in langen, schön ausgebildeten, gelben, mit leichtem Stich in Orange, Prismen erhalten werden, die pleochroitisch reflektieren, doch bei weitem nicht so intensiv, wie das α-Picolinpräparat. Die aus diesem Pikrat ausgeschiedene Base siedete bei 177° (i. D.) bei 747 mm. Ihr Chloraurat schmolz bei 88° und der Gehalt an Gold entsprach genau der Formel $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_4$. Auch der Vergleich der Eigenschaften der Base mit dem Aldehydkollidin, das auf gewöhnliche Weise aus Aldehydammoniak dargestellt war, bewies die Identität der beiden Präparate.

β-Kollidin. Aus dem Pikrat vom Schmp. 149° große gelbe Nadeln, oder beim raschen Krystallisieren gelbe Watte, wurde die Base mittels Ätznatron abgeschieden, mit Wasserdämpfen übergetrieben und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Bariumoxyd getrocknet und destilliert. Es wurden 4,6 g der Base erhalten, die bei 194,5° (i. D.) unter 749,9 mm siedete. Der eigentümliche Geruch der Base unterscheidet sich stark vom charakteristischen Geruch des Aldehydkollidins. Aus der Base wurden auf übliche Weise das Chloraurat und das Chloroplatinat dargestellt.

Das Chloraurat erhält man aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 140—141°.

Das Chloroplatinat, in Wasser schwer lösliche Krystalle, schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

0,1769 g gaben 0,0515 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	29,94	29,79 %.

Die Substanz ist also ein Kollidin. Von den in der Literatur beschriebenen Kollidinen ähnelt es am meisten dem aus einigen Alkaloiden (Cinchonin, Chinin, Strychnin, Brucin) bei der Destillation sich bildenden β-Kollidin, für das von Königs die Struktur des γ-Methyl-β-äthylpyridins bewiesen wurde. Und zwar gibt Königs[1]) als Siedep. 190—191° bei 713 mm und Exner[2]) 195—196° bei 753,3 mm ($t = 19°$). Für das Pikrat wurde als Schmp. 148—150° angegeben.

Später wurde von uns das Pikrat des Kollidins aus Cinchonin bereitet; seine Eigenschaften stimmten mit denen des synthetischen Produktes überein.

Inzwischen ist das β-Kollidin auch auf andere Weise synthetisch dargestellt.[3])

Kollidine von unbekannter Struktur. 1. 2,5 g des Pikrats vom Schmp. 143° — orangegelbe, an dem Licht braun werdende Nadeln — wurden mit Ätznatronlösung zersetzt, und die Base, wie oben beschrieben, isoliert. Dabei wurden 0,6 g einer

---

[1]) Ber. 27, 1502 (1894).

[2]) Ann. chim. phys. [5] 27, 469.

[3]) Ruźiczka, Helv. ch. acta 2, 338; Chem. Zentralbl. 1919, III, 582. Schmelzpunkt des Pikrats 147—148°.

Base erhalten, die bei 178—182° (i. D.) B. 756,7 mm ($t = 25°$) siedete und das spez. Gew. $d\frac{0°}{0°} = 0{,}9358$ und $d\frac{24°}{0°} = 0{,}9197$ hatte.

Das Chloraurat erhält man aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 119—121°.

0,1187 g gaben 0,0505 g Au.

Berechnet für $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	42,59	42,54 %.

Das Chloroplatinat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 207° unter Zersetzung.

0,1426 g gaben 0,0427 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$;		Gefunden:
Pt	29,94	29,94 %.

2. Aus 2,5 g des Pikrats vom Schmp. 134°, flache, kurze orange Nadeln, wurden 0,6 g der Base erhalten, die bei 185,5 bis 186° unter 756,7 mm ($t = 25°$) siedete und $d\frac{0°}{0°} = 0{,}9302$, $d\frac{22°}{0°} = 0{,}9155$ hatte.

Chloraurat, Blättchen vom Schmp. 116—118°.

0,0916 g gaben 0,0384 g Au.

Berechnet für $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	42,55	41,92 %.

Chloroplatinat, orange Krystalle (aus Wasser) vom Schmp. 210° unter Zersetzung.

0,1602 g gaben 0,0478 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	29,94	29,85 %.

In der Literatur ist kein Kollidin beschrieben, dessen Konstanten mit den oben beschriebenen zusammenfallen. Wenn bei den Kondensationsreaktionen keine Spaltung der Acetylenmolekel stattfindet, so ist nur die Bildung folgender Verbindungen möglich:

Von den Trimethylpyridinen nur solche, bei denen Methyle sich in Stellungen 2,3,4 (α,β,γ) oder 2,3,6 (α,β,α_1) befinden. Da man die Bildung von Trimethylpyridinen bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak durch die Arbeiten

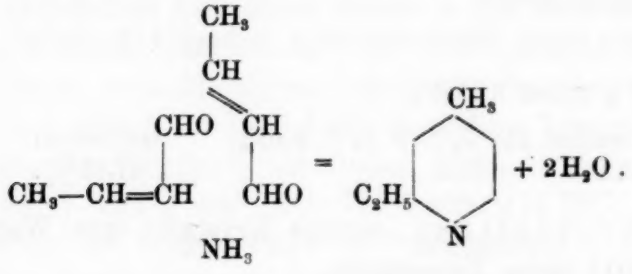
der früheren Forscher[1]) als festgestellt annehmen kann, so schien es uns am wahrscheinlichsten, die oben genannten Substanzen gefunden zu haben.

Das erste jener Trimethylpyridine wurde von Guareschi[2]) synthetisch erhalten. Neuerdings wurden die beiden Kollidine aus den Kohlenteerbasen abgeschieden.[3])

Das α,β,γ-Trimethylpyridin siedet nach G. bei 185—188°, $d^{15°} = 0{,}9127$, Chloroplatinatprismen vom Schmp. 211—212°; nach E. und L. Siedep. 182—183° bei 732 mm. Chlorauratnadeln vom Schmp. 144°. Pikratkrystalle vom Schmp. 179°. Das in unserem Laboratorium aus der nach Guareschi erhaltenen Base dargestellte Pikrat schmolz bei 142—145°.

Für das α,β,α_1-Trimethylpyridin geben E. und L. den Siedep. 173—174° an. Schmelzpunkt des Pikrats 143—144°, Chlorauratnadeln (aus heißem Wasser) vom Schmp. 100°. Das Chloroplatinat schmilzt bei 250—252°.

Von Methyläthylpyridinen könnte man noch die Bildung des α-Äthyl-γ-methylpyridins erwarten, gemäß der Gleichung:



Dieses Kollidin hat der eine von uns (Tschitschibabin) synthetisch aus γ-Picolin und Methyljodid im Jahre 1917 dargestellt. Erst vor kurzem lernten wird die Abhandlung von Eckert und Loria[3]) kennen, die diese Verbindung auf dieselbe Weise synthetisierten. Die Ergebnisse dieser Forscher stimmen bezüglich der Eigenschaften dieses Kollidins und seiner Derivate nicht gut mit Ergebnissen von Tschitschi-

[1]) Wyschnegradsky, Ber. 12, 1506 (1879); Auerbach, Ber. 25, 3485 (1892); Knudsen, Ber. 28, 1759 (1895).

[2]) Chem. Zentralbl. 1900, I, 1161.

[3]) Eckert, Loria, Monatsh. f. Chem. 38, 225; Chem. Zentralbl. 1918, I, 584.

babin überein, was, wie es scheint, von ungenügender Reinheit des Kollidins von E. und L. herrührt.

Siedepunkt 172° (Tsch.)	173—175° bei 748 mm (E. und L.)
Pikrat, schöne kurze, gelbe Prismen vom Schmp. 120° (Tsch.)	Nadeln vom Schmp. 115—116° (E. und L.)
Chloroplatinat, glänzende, schön ausgebildete kurze Prismen, zersetzt sich bei 176° (Tsch.).	Nadeln vom Schmp. 239° aus heißem Wasser (E. und L.).

Endlich ist von den zwei möglichen Propylpyridinen[1]) nur das α-Propylpyridin[2]) bekannt, als eine Flüssigkeit, die bei 166—168° bei 758 mm siedet.

Wenn auch die Eigenschaften unserer Kollidine unbekannter Struktur mit den Eigenschaften der oben genannten, in der Literatur beschriebenen Basen nicht übereinstimmen, so scheint es uns doch nicht völlig ausgeschlossen, daß sie mit einem der angeführten identisch sind.

Die weiten Siedegrenzen der einen unserer Substanzen (178—182°) lassen es als möglich erscheinen, daß sie noch nicht völlig rein sind. Noch größere Bedenken kann man in dieser Hinsicht bei den Substanzen von E. und L. hegen, da die Reinigung durch Überführen in Zinn- oder Quecksilberdoppelsalze nach unseren Beobachtungen keine genügende Garantie für die Reinheit der Präparate gibt. Dementsprechend muß die Aufklärung der Struktur der Kollidine, die sich als Nebenprodukte bei unseren Kondensationsreaktionen bilden, noch für spätere Untersuchungen bleiben.

---

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung von Tschitschibabin.

[2]) A. W. Hoffmann, Ber. 17, 825 (1884); Ladenburg, Ann. Chem. 247, 20 (1888); Tafel, Ber. 25, 1622 (1892).

Über Kondensationen der Aldehyde mit Ammonik zu Pyridinbasen.[1])

Von

A. E. Tschitschibabin.

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensationen von Aldehydammoniaken zu Pyridinbasen gehören zu den ältesten Reaktionen der organischen Chemie. Allbekannt sind z. B. die Bildung von β-Picolin aus Acroleinammoniak und die Bildung von Aldehydkollidin oder α-Methyl-β_1-äthylpyridin aus Acetaldehyd und Aldehydammoniak. Wohl bekannt ist ferner die Bildung des Parvolins oder α-Äthyl-β,β_1-dimethylpyridins aus Propylaldehydammoniak.

Die bei diesen Reaktionen entstehenden Basen wurden oft als Ausgangsmaterialien für Untersuchungen in der Pyridinreihe benutzt. Doch zeigte die diesbezügliche Literatur, auf die ich hier der Kürze halber nicht eingehen will, daß in betreff des Reaktionsverlaufs, sowie auch der Struktur sogar der Hauptprodukte, besonders aber der Nebenprodukte, eine große Verwirrung herrscht. Es erweckte den Anschein, als ob jeder einzelne Aldehyd völlig eigenartig reagierte, so daß es gar kein allgemeines Schema der Reaktion zwischen Aldehyden und Ammoniak gäbe.

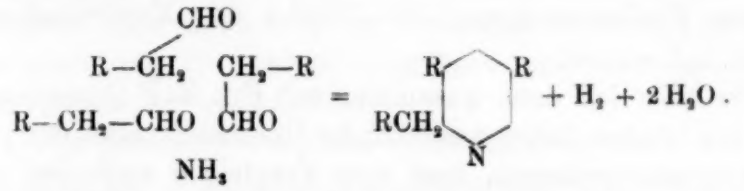
Vor 15 Jahren habe ich die Untersuchungen auf diesem, damals völlig verlassenen Gebiet wieder aufgenommen.[2]) Das wichtigste Resultat dieser meiner früheren Untersuchungen bestand darin, daß ich bezüglich der Umsetzung der gesättigten Aldehyde mit Ammoniak einen allgemeinen Verlauf feststellen

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Deutsch. chem. Gesellsch. am 13. November 1922.

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1232 (1905). Über das Valeritrin von Lubawin und über die Synthese von Pyridinbasen mit Hilfe der Aldehyde mit Ammoniak. Berichte des landwirtschaftlichen Instituts in Moskau 1903.

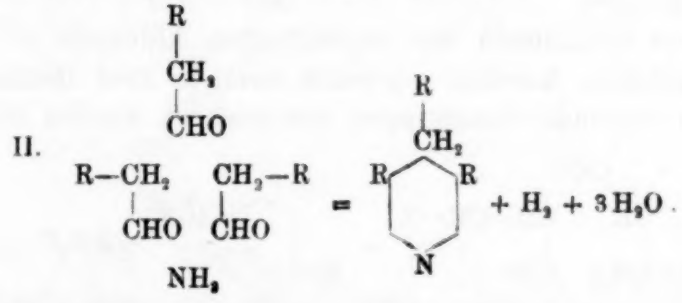
konnte und zwar in der Reaktionsrichtung, die im speziellen Falle des Propylaldehyds Dürkopf und Schlaugk schon richtig erkannten, und die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

I. 

Die Bildung der entsprechenden Produkte konnte ich, außer bei Propylaldehyd, auch für Acetaldehyd, n-Butylaldehyd und i-Valeraldehyd feststellen.

Beim Acetaldehyd ist R = H, und dementsprechend bildet sich aus ihm das α-Picolin. Bei Propylaldehyd ist R = CH_3, und das Produkt hat die Struktur des α-Äthyl-β,β-dimethylpyridins. Aus dem Butylaldehyd bildet sich α-Propyl-β,β_1-diäthylpyridin und aus iso-Valeraldehyd α-Isobutyl-β,β_1-diisopropylpyridin (Valeritrin).

Schon damals habe ich auf die Möglichkeit einer zweiten allgemeinen Reaktion, die namentlich zur Bildung der γ-Pyridinhomologen führen könne, hingewiesen[1]):

II. 

Diese Untersuchungen wurden dann aber von mir unterbrochen wegen der Schwierigkeit, größere Mengen der Produkte zu erhalten, denn die gewöhnlichen Arbeitsbedingungen — Erwärmen der Aldehydammoniake in zugeschmolzenen Röhren, zuweilen 40—70 Stunden lang — erforderten zu viel Zeit und Mühe.

Vor sieben Jahren habe ich aber entdeckt, daß die Kondensationsreaktionen sehr glatt und schnell verlaufen, wenn

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1233 (1905), Bemerkung.

Aldehyddämpfe und gasförmiges Ammoniak bei Temperaturen von 300—400° über Aluminiumoxyd als Wasser abspaltenden Katalysator geleitet werden. Auf diese Weise kann man leicht schon während eines Tages mittels eines einzigen Reaktionsrohres 500—1000 g des Kondensationsproduktes bekommen.

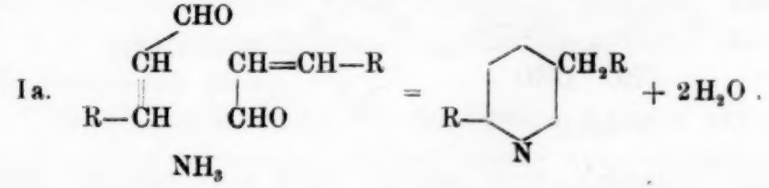
So habe ich denn zusammen mit Frl. M. P. Oparina während der letzten Jahre ausführliche Untersuchungen der mittels des Kontaktverfahrens, und zum Vergleiche auch der in zugeschmolzenen Röhren erhaltenen Reaktionsprodukte ausgeführt.

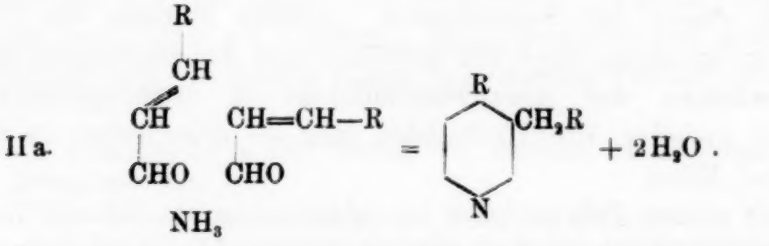
Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

1. Die Reaktionen nach dem Kontaktverfahren und in zugeschmolzenen Röhren führen zu den gleichen Produkten, nur die Mengenverhältnisse unterscheiden sich zuweilen erheblich.

2. Aus gesättigten Aldehyden bilden sich die Pyridinbasen nicht nur nach der Gleichung I, sondern auch nach Gleichung II. Und zwar verlaufen beim Kontaktverfahren die Reaktionen nach der Gleichung II in viel größeren Mengen, als bei dem früheren Verfahren; z. B. bilden sich aus Acetaldehyd α- und γ-Picolin als Hauptprodukte (nicht Kollidine) annähernd in gleichen Mengen.

3. Die Reaktionen der ungesättigten Aldehyde — außer dem einfachsten, Acrolein — gehen auch in zwei Richtungen, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:

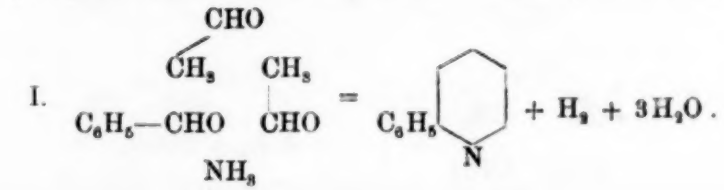


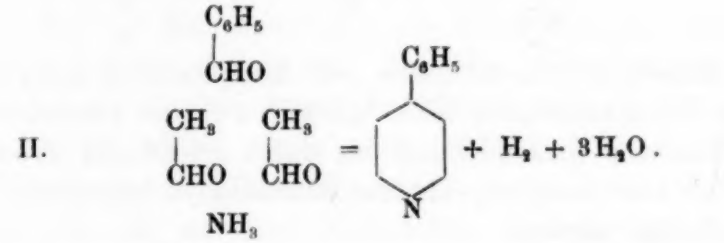


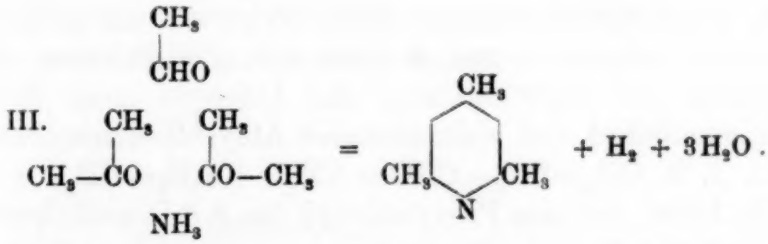
So bildet sich aus Acetaldehyd über Crotonaldehyd, außer dem lange bekannten Produkt, d.i. Aldehydkollidin oder α-Methyl-

β_1-äthylpyridin (Gleichung Ia), noch das sogenannte β-Kollidin oder γ-Methyl-β-äthylpyridin (Gleichung IIa), welches von Koenigs aus Chinin und Cinchonin erhalten worden ist. Unsere Synthese dieses für die Alkaloidchemie so wichtigen Pyridinhomologens und dabei aus so einfachen Ausgangsprodukten wurde schon vor 10 Jahren ausgeführt und war damals die erste Synthese des β-Kollidins.

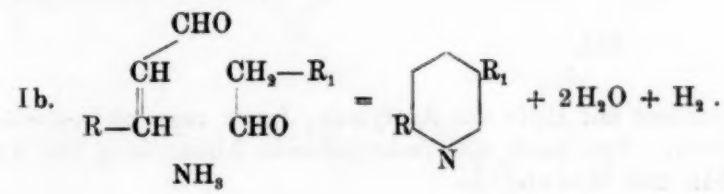
4. Die Reaktionen können auch mit Gemischen von Aldehyden oder mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen ausgeführt werden, wobei z. B. aus Gemischen von Acetaldehyd und Benzaldehyd α- und γ-Phenylpyridine entstehen (Gleichungen I und II). Aus dem Gemisch von Acetaldehyd und Aceton kann das symmetrische Kollidin erhalten werden (Gleichung III):

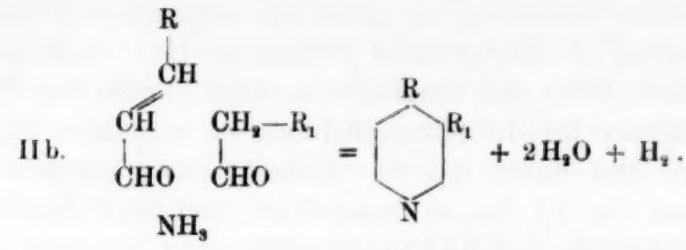




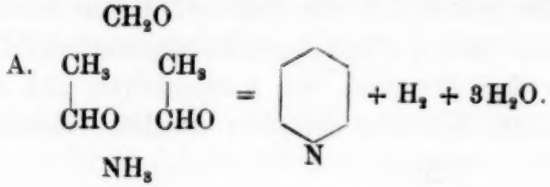


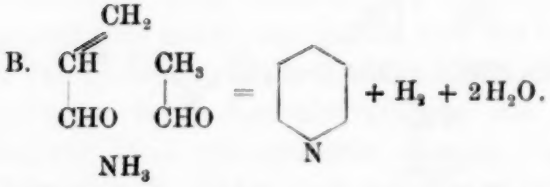
5. Die Reaktionen der Gemische von gesättigten Aldehyden mit ungesättigten führen zu zwei neuen Typen von Kondensationsreaktionen:



IIb. 

6. Besonders wichtig sind die Reaktionen, welche zur Bildung von Pyridin selbst führen. Solche Reaktionen gibt es zwei:

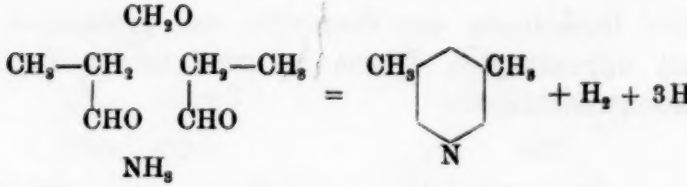
A. 

B. 

7. Kondensationsreaktionen von Acetylen und Ammoniak nach der Kontaktmethode habe ich schon früher beschrieben.[1]) Die ausführliche Untersuchung der dabei erhaltenen Produkte zeigte, daß aus Acetylen, wie aus Acetaldehyd identische Produkte erhalten werden.

8. Als beständige Nebenprodukte bilden sich aus gesättigten Aldehyden, abgesehen von Acetaldehyd, Pyridinbasen, deren Entstehung auf einer Spaltung der Aldehyde unter Bildung von Formaldehyd und wahrscheinlich Äthylenkohlenwasserstoff beruht (z. B. $CH_3—CH_2—CHO = CH_2O + CH_2{=}CH_2$).

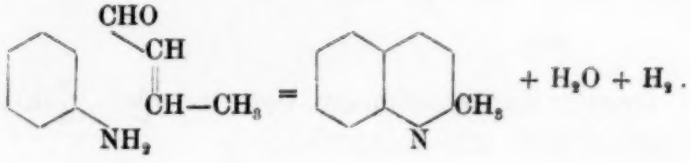
So bildet sich aus Propylaldehyd das β,β-Dimethylpyridin:

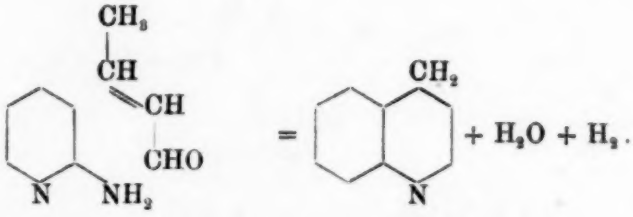


[1]) Synthese mit Hilfe des Acetylens, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 704 (1915). Vgl. auch die vorhergehende Abhandlung von Tschitschibabin und Moschkin.

aus n-Butylaldehyd β,β_1-Diäthylpyridin, aus iso-Valeraldehyd β,β_1-Diisopropylpyridin.

9. Die Reaktion zwischen Acetaldehyd, oder Acetylen, mit Anilin mittels des Kontaktverfahrens führt zur Bildung von Lepidin und nur wenig Chinaldin:

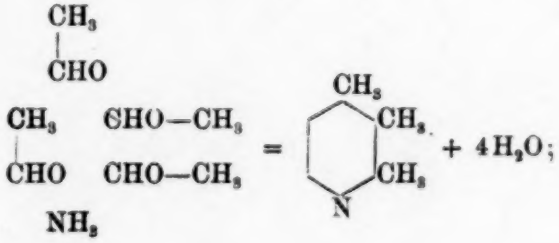
Ic. 

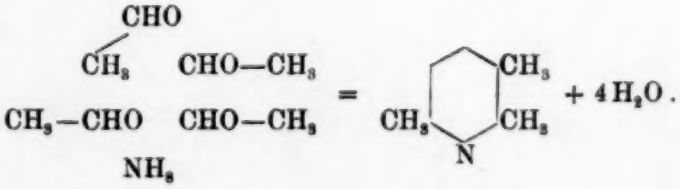
IIc. 

10. Gemäß dem oben Gesagten ist die Struktur von Pyridinbasen, die als Hauptprodukte aus Aldehyden mit Ammoniak entstehen, völlig aufgeklärt. Nur die Bildungsweise einiger Pyridinbasen, die bei diesen Reaktionen sich in äußerst winzigen Mengen bilden, bleibt noch dunkel.

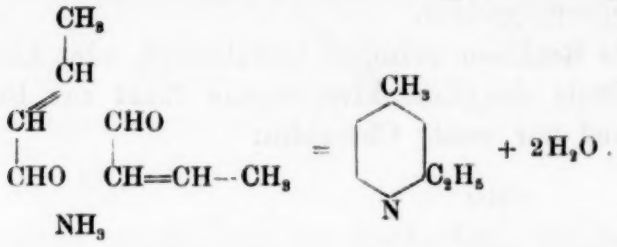
Wir möchten dabei folgende Reaktionstypen in Betracht ziehen, die ich an dem einfachsten Fall des Acetaldehyds durch Formeln illustrieren will:

a) Aus vier Molekeln der Aldehyde:

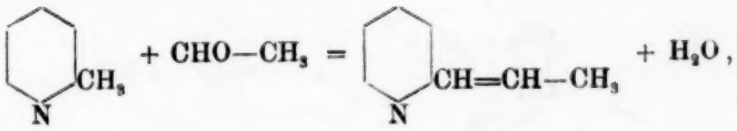
A. 

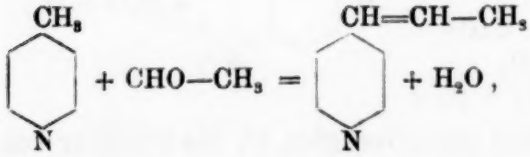
B. 

b) Unter intermediärer Bildung von Crotonaldehyd:

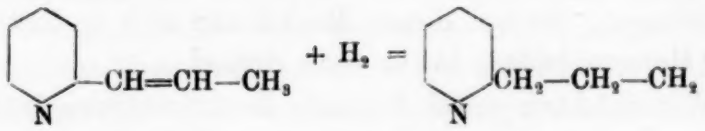
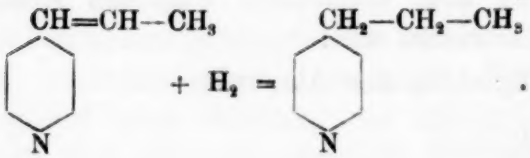


c) Durch Kondensationen der α- und γ-substituierten Pyridinhomologen mit Aldehyden:

A. 

B. 

oder mit nachfolgender Reduktion:

A. 

B.